

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

В. І. Рубцов

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИНІВ

Навчальний посібник

Харків – 2016

УДК 544.6(075.8)
ББК 24.57я73
Р82

Рецензенти:

І. М. В'юник – завідувач кафедри неорганічної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, д-р. хім. наук, професор;
Т. Д. Панайотова – завідувач кафедри хімії Харківського національного університету міського господарства імені А. М. Бекетова, канд. хім. наук, доцент.

*Затверджено до друку рішенням Вченої ради Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна
(протокол № 12 від 30 листопада 2015 р.)*

Рубцов В. І.

Р82 Потенціометричні методи дослідження розчинів : навчальний посібник / В. І. Рубцов. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. – 252 с.
ISBN 978–966–285–276–9

У навчальному посібнику розглянуті питання практичного використання методу рівноважної потенціометрії: визначення стандартних потенціалів електродів і коефіцієнтів активності іонів, констант автопротолізу розчинників, констант дисоціації одноосновних і багатоосновних кислот, слабких основ, добутку розчинності. Розглянуті питання застосування потенціометричного методу для визначення термодинамічних характеристик електродних реакцій, сольватації й переносу іонів, ключові питання рН-метрії та іонометрії.

Навчальний посібник призначений для більш глибокого вивчення фізико-хімічних методів дослідження властивостей розчинів, може бути використаний для читання спеціальних курсів на хімічних факультетах університетів, є корисним для аспірантів, науковців і викладачів.

УДК 544.6(075.8)
ББК 24.57я73

ISBN 978–966–285–276–9

© Рубцов В. І., 2016
© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2016
© Дончик І. М., макет обкладинки, 2016

ЗМІСТ

ЗМІСТ	3
Список позначень	7
ВСТУП	8
1. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ	10
1.1 Електроди	12
1.2 Гальванічні елементи	24
1.3 Методи виміру ЕРС і прилади	29
Література	34
2. СТАНДАРТНІ ПОТЕНЦІАЛИ ЕЛЕКТРОДІВ І СТАНДАРТНІ ЕРС ГАЛЬВАНІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ	36
2.1 Визначення стандартних ЕРС гальванічних елементів у ко- лах без переносу методом Харнеда	43
2.2 Визначення стандартних потенціалів електродів з викорис- танням буферних розчинів	45
2.3 Визначення стандартних потенціалів електродів, оборотних до аніонів слабких кислот	49
Лабораторна робота 1. Визначення стандартної ЕРС галь- ванічних елементів і середніх коефіцієнтів активності сильного електроліту	53
Література	60
2.4 Індивідуальні завдання	61
Додаткова література	68
3. АВТОПРОТОЛІЗ. ІОННИЙ ДОБУТОК РОЗЧИННИКА	70
Лабораторна робота 2. Визначення іонного добутку води в колах без переносу	75
Література	81
3.1 Індивідуальні завдання	83
Додаткова література	88
4. ХІМІЧНІ РІВНОВАГИ В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	89
4.1 Визначення констант дисоціації одноосновних слабких кислот і основ у буферних розчинах у колах без переносу ..	92
Лабораторна робота 3. Визначення константи дисоціації слабкої кислоти в буферних розчинах у колах без переносу	94
4.2 Використання кола з переносом для визначення констант дисоціації слабких кислот	103

Лабораторна робота 4. Визначення константи дисоціації слабкої кислоти в буферних розчинах у колах з переносом . .	106
4.3 Розрахунок констант дисоціації слабких кислот за кривою потенціометричного титрування	109
Лабораторна робота 5. Визначення константи дисоціації слабкої кислоти за кривою потенціометричного титрування	116
4.4 Визначення константи дисоціації слабкої кислоти помірної сили за кривою потенціометричного титрування	119
Лабораторна робота 6. Визначення константи дисоціації слабкої кислоти помірної сили за кривою потенціометричного титрування	123
4.5 Визначення констант дисоціації слабких основ та амфолітів	127
4.6 Визначення констант дисоціації багатоосновних кислот. . .	130
Література	134
4.7 Індивідуальні завдання	136
Додаткова література	141
5. КИСЛОТНІСТЬ РОЗЧИНІВ. ВИЗНАЧЕННЯ рН	144
Лабораторна робота 7. Визначення рН стандартних буферних розчинів за методом АНБС	148
Література	156
5.1 Індивідуальні завдання	157
Додаткова література	162
5.2 Вимірювання рН у неводних середовищах	164
Лабораторна робота 8. Визначення константи дисоціації слабкої кислоти в неводному розчиннику виміром рН розчинів проти водного стандарту	168
Література	174
6. РОЗЧИННІСТЬ. ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ	175
Лабораторна робота 9. Визначення добутку розчинності малорозчинної солі за кривою седиментаційного потенціометричного титрування	178
Література	190
7. ТЕРМОДИНАМІКА ГАЛЬВАНІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ І СОЛЬВАТАЦІЯ ІОНІВ	192

Розрахункова робота № 1. Визначення термодинамічних характеристик сольватації стехіометричної суміші іонів за температурною залежністю стандартних ЕРС гальванічних елементів	199
Література	207
7.1 Індивідуальні завдання	209
Додаткова література	215
ДОДАТОК	217
1 Основні фундаментальні постійні	218
2 Деякі перекладні множники	218
3 Основні похідні одиниці	219
4 Значення величин $\theta = RT \ln 10 / F$ і параметри рівняння Дебая-Хюккеля для водних розчинів при різних температурах	220
5 Стандартні електродні потенціали у водяних розчинах за температурою 298 К	221
6 Електрорушійна сила нормального (насиченого) елемента Вестона при різних температурах	223
7 Стандартні потенціали електродів другого роду у водних розчинах за температурою 298 К	223
8 Виправлення потенціалу водневого електрода на тиск водню (мВ) у водних розчинах	224
9 Стандартні потенціали деяких електродів при різних температурах (у мВ)	226
10 Потенціали деяких електродів порівняння при різних температурах (у мВ)	226
11 Дифузійні потенціали на межі розділу однакових водних розчинів різних концентрацій	227
12 Дифузійні потенціали на межі розділу різних водних розчинів з однаковою концентрацією	227
13 Константи дисоціації слабких кислот у водяних розчинах при 298 К	228
14 Фізико-хімічні властивості води	229
15 Середні іонні коефіцієнти активності сильних електролітів при 298 К в водних розчинах	230
16 Добуток розчинності малорозчинних солей при 298 К	232

17	Наближені значення pH деяких розчинів при 298 К	233
18	Властивості стандартних буферних розчинів при 298 К	234
19	Значення pH водних буферних розчинів при різних температурах	235
20	pH зразкових буферних розчинів за температурами 0–95 °С. Зразкові буферні розчини	236
21	Універсальна буферна суміш Бриттона	238
	Метод найменших квадратів	239
	Виготовлення електродів для потенціометричних вимірювань	241
	1. Водневий електрод	241
	2. Виготовлення галоїдсрібних електродів	242
	3. Ртуть-сульфатний електрод	245
	4. Інші металеві електроди	247
	Довідкова література	249

СПИСОК ПОЗНАЧЕНЬ

a_i	активність i -го компонента	m	концентрація, моль/кг розчинника
a°	параметр максимального зближення іонів	M	молярна маса
A_D	коефіцієнт рівняння Дебая-Хюккеля	n	кількість молів речовини
b	емпіричний коефіцієнт рівняння Дебая-Хюккеля	N_A	число Авогадро
B_D	коефіцієнт рівняння Дебая-Хюккеля	P	зовнішній тиск
c	концентрація, моль/л	p_i	парціальний тиск
c_S	концентрація насиченого розчину, розчинність	pA	кислотність у єдиній шкалі
d	густина	pH	показник кислотності
e	заряд електрона	Q_p	тепловий ефект реакції
E	електрорушійна сила	R	універсальна газова стала
F	число Фарадея	s	стандартне відхилення
g	внутрішній потенціал фази	S	ентропія
G	енергія Гіббса	T	температура, К
H	ентальпія	V	об'єм
I	іонна сила	z	число електронів у реакції
k	константа Больцмана	z_i	заряд i -го іона
K_a	константа кислотної дисоціації	α	ступінь дисоціації
K_b	константа основної дисоціації	γ	концентраційні коефіцієнти активності
K_{sp}	константа добутку розчинності	γ°	первинний ефект середовища
K_w	іонний добуток води	ε	статична відносна діелектрична проникність
		φ	електричний потенціал
		φ_j	дифузійний потенціал
		μ	хімічний потенціал
		ν_i	стехіометричний коефіцієнт
		θ	коефіцієнт рівняння Нернста $2,303 \cdot RT/F$
		ϑ	характеристична температура
		ρ	узагальнений параметр рівняння Дебая-Хюккеля ($a^\circ B_D$)

ВСТУП

Потенціометричний метод у сучасних умовах найбільше часто використовується на практиці, як один із методів хімічного аналізу, зручний для швидкого й точного визначення концентрації іонів у розчині й легко впроваджуваний для контролю й автоматизації технологічних процесів. Метод є практично безальтернативним для контролю активності іонів водню, має широке поширення для визначення вмісту інших іонів в електролітних розчинах. Це відбилося в успішному розвитку відповідних областей хімії розчинів – рН- та іонометрії, подальшою розробкою великої кількості іоноселективних електродів. Не дивлячись на появу сучасних чутливих оптичних і хроматографічних методів, потенціометрія залишається найбільш доступним і розповсюдженим методом аналізу навіть для органічних речовин, включаючи фармацевтичні препарати й полімерні сполуки. Використання потенціометрії для проведення хімічного аналізу в даному навчальному посібнику не розглядається, тому що являє собою самостійний розділ потенціометричного аналізу й широко викладено в окремих монографіях і підручниках.

Значно менше потенціометричний метод систематично викладений з метою його використання для наукового дослідження термодинамічних і фізико-хімічних властивостей розчинів електролітів, без яких сьогодні немислиме проведення як різних прогностичних розрахунків властивостей електролітних розчинів, так і правильне проведення аналізу. Даний посібник ставить метою часткове заповнення пробілу в розгляді застосування потенціометричного методу дослідження в науково-дослідній практиці. У навчальному посібнику розглянуто застосування потенціометричних вимірів для визначення фундаментальних термодинамічних характеристик розчинів – іонного добутку розчинника, констант хімічних рівноваг дисоціації кислот та основ, коефіцієнтів активності іонів, розчинності й добутку розчинності малорозчинних сполук. Розглянутий вимір кислотності у водних і неводних середовищах, а також розрахунки термодинамічних характеристик сольватації іонів, які взагалі й визначають зміну термодинамічних рівноважних параметрів розчинених речовин зі зміною температури й складу розчинника.

Вважається, що читач попередньо добре знайомий з основними розділами фізичної хімії й володіє знаннями в областях теорії розчинів електролітів, термодинаміки розчинів, електрохімії гальванічних елементів. Тому докладно фундаментальні питання електрохімії й термодинаміки не розглядаються, а лише при необхідності нагадуються основні положення.

У даному навчальному посібнику представлено більшість методик практичного застосування потенціометричного методу дослідження розчинів електролітів. Кожний метод дослідження докладно описаний, ілюстрований прикладами з конкретної дослідницької практики, наведені методики проведення лабораторних робіт. У кінці розділів наведені індивідуальні завдання для самостійної роботи, що вимагають знань чисельних методів розрахунків і використання сучасної обчислювальної техніки. Матеріал для проведення розрахункових індивідуальних завдань узятий з оригінальної наукової літератури, список якої у вигляді додаткової літератури представлений у кожному розділі. Правильність проведених розрахунків при бажанні можна зрівняти з оригінальними значеннями в літературі. Рекомендується при проведенні обробки експериментальних даних активно використовувати електронні таблиці, наприклад, на базі широко розповсюдженого пакета програм Microsoft Office Excel.

1. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ

Потенціометрія – це електрохімічний метод визначення різних фізико-хімічних величин, заснований на вимірі різниці рівноважних потенціалів електродів оборотних гальванічних елементів. Як правило, потенціал одного електрода визначається активністю іонів, що брав участь у досліджуваному процесі, внаслідок чого обмірювана ЕРС відбиває всі зміни, що відбуваються під час процесу. У такому випадку такий електрод називають *індикаторним електродом*. Потенціал індикаторного електрода, що визначається активністю компонентів електрохімічної реакції, вимірюється стосовно *електрода порівняння*. Якщо гальванічний елемент із рідинною сполукою, то потенціал електрода порівняння залишається в процесі вимірів незмінним: у ланцюзі без переносу необхідно враховувати зміни потенціалу електрода порівняння – частіше викликані зміною сполуки розчину (іонної сили), концентрації потенціалвизначальних іонів, що є проявою, наприклад, розведенням розчину.

Потенціометрію широко використовують для визначення концентрації речовин у розчинах (потенціометричне титрування), для виміру концентрації іонів водню (рН-метрія), а також інших іонів (іонометрія). У даному посібнику представлений метод потенціометрії як метод дослідження властивостей компонентів розчину або вивчення електрохімічної реакції, що перебігає в гальванічному елементі, як наслідок характеристик іонів (речовин), що беруть участь в електродному процесі.

Відмітою рисою потенціометричного методу дослідження розчинів є:

– чітке кількісне співвідношення між різницею потенціалів і активністю потенціалвизначальних іонів, що передане рівнянням Нернста, яке є строго термодинамічним. Слід помітити, що вищесказане справедливо у випадку відсутності протікання струму в зовнішньому ланцюзі, тобто ставиться до різниці рівноважних потенціалів при відсутності електричної роботи гальванічного елемента. Це вимагає для виміру використовувати компенсаційні методи або вимірювальні обладнання з дуже великим вхідним опором порядку ГОм;

– однозначна відповідність отриманого сигналу (ЕРС) зміні активності конкретних (потенціалвизначальних) іонів внаслідок селек-

тивності електродів. Це дозволяє вивчати хімічні рівноваги в досить складних багатокомпонентних системах, тому що потенціали правильно підібраних електродів відбивають конкретні рівноваги за участю цих іонів, на відміну, наприклад, від кондуктометрії, де вимірювана величина – опір розчину – залежить від присутності будь-яких заряджених часток будь-якого походження і їх характеристик;

– вимірювана ЕРС є функцією рівноважної *активності* потенціалвизначальних іонів, що дозволяє врахувати (вивчити) увесь комплекс іон-іонних і іон-молекулярних взаємодій у розчині – фактично різниця потенціалів є дослідницьким зондом, що відбивають увесь комплекс міжчастинкових взаємодій. На підставі змін ЕРС, залежно від концентрації компонентів і їх співвідношення, можна робити однозначні висновки щодо рівноважних процесів і характеру іон-іонних взаємодій методами математичного моделювання;

– потенціометричний метод є одним з найточніших методів дослідження – при реально досяжній у більшості досліджень відтворюваності ЕРС в $\pm 0,1$ мВ, можлива оцінка термодинамічних характеристик з точністю ± 10 Дж, коефіцієнтів активності $\pm 0,001$ од., показника констант рівноваг $\pm 0,001$ од. й т. ін.;

– експериментальна реалізація потенціометричних досліджень не вимагає дорогого встаткування (як, наприклад, спектрофотометрія).

Потенціометричні методи підрозділяють на:

- пряму потенціометрію (іонометрію);
- потенціометричне титрування.

Потенціометричне титрування широко використовується як метод хімічного аналізу, однак спосіб експериментальної реалізації методу титрування виявився корисним для визначення й фізико-хімічних властивостей речовин і розчинів, тобто для визначення констант хімічних рівноваг як у гомогенній, так і в гетерогенній системі, для вивчень кислотно-основних взаємодій, розчинності й добутку розчинності, вивчення процесів комплексоутворення тощо.

1.1. Електроди

Якщо металеву пластинку вилучити в полярний розчинник (наприклад, воду), то метал почне переходити в розчин у вигляді катіонів. Внаслідок цього на пластинці буде накопичуватися негативний заряд, тому що електрони не переходять у розчин. Такий перехід пояснюється більшою енергетичною вигідністю сольватації катіонів, ніж у електронів. Процес переходу катіонів металу не нескінченний. У міру протікання процесу заряд на пластинці збільшується, і перехід у розчин нових катіонів стає все менш вигідним.

Установлюється рівновага, яка характеризується рівністю швидкостей переходу катіонів з розчину на пластинку металу й переходу катіонів із пластинки в розчин. Ця рівновага визначає оборотність електрода. Подвійний електричний шар (ПЕШ), який утворюється на границі межі поділу фаз, є результатом упорядкованого розподілу протилежно заряджених часток.

Стрибки потенціалів подібного роду можуть виникати також на границях таких фаз:

- двох різних металів (контактний потенціал);
- метал – газ (контактний потенціал другого роду);
- двох різних розчинників (фазовий рідинний потенціал);
- двох електролітів в однаковому розчиннику, що різняться за видом розчиненої речовини або ж їх концентрації (дифузійний потенціал);
- якщо розчини, що містять кілька різних іонів, розділені напівпроникною перегородкою, і якщо одні з них здатні переходити через мембрану, а інші ні, то виникають мембранні потенціали.

На границі поділу фаз метал – розчин електроліту відбувається обмін зарядженими частинками. Зміна енергії Гіббса такої відкритої електрохімічної системи має вигляд

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \sum_i \mu_i \cdot dn_i + \sum_i z_i \cdot F \cdot \varphi \cdot dn_i ,$$

де p і T – зовнішні параметри системи – тиск і температура, z_i – заряд часток i -го виду, φ – електричний потенціал частини системи, в якій перебувають частки i -го виду, μ_i – хімічний потенціал i -го

1.1. Електроди

компонента. Частинна похідна енергії Гіббса по числу молів i -го компонента системи дорівнює електрохімічному потенціалу μ_i^{el}

$$\mu_i^{el} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i} .$$

Електрохімічний потенціал дорівнює роботі переносу одного моля заряджених часток з нескінченності у вакуумі усередину даної фази й дорівнює сумі

$$\mu_i^{el} = \mu_i + z F \varphi .$$

Якщо межа розділу електрод – розчин перебуває в рівновазі, то електрохімічні потенціали іонів металу в розчині $\mu_{i,p}^{el}$ й у кристалічній ґратці металу $\mu_{i,M}^{el}$ рівні, тобто

$$\mu_M^{el} = \mu_p^{el} .$$

Із цього рівняння після підстановки виразів для концентраційної залежності хімічних потенціалів одержимо

$$\mu_M^{\circ} + RT \ln a_M + zF\varphi_M = \mu_{M^{z+}}^{\circ} + RT \ln a_{M^{z+}} + zF\varphi_p .$$

Якщо метал являє собою чисту речовину, то його активність дорівнює одиниці й стрибок потенціалу на межі розділу фаз в умовах термодинамічної рівноваги буде рівний і називається **гальвані-потенціалом**.

$$\varphi = \varphi_M - \varphi_p = \frac{\mu_{M^{z+}}^{\circ} - \mu_M^{\circ}}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} .$$

Отримане вираження являє собою основне рівняння для потенціометрії – рівняння Нернста для потенціалу електрода

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

Величина гальвані-потенціалу φ є виміром роботи, який міг би зробити іон металу при переході з однієї фази в іншу.

Величина $\varphi_{M^{z+},M}^{\circ}$ – стандартний потенціал електрода є постійною величиною при постійному тиску й температурі й відбиває різ-

1. Основні положення

ницю стандартних хімічних потенціалів іонів металу в контактуючих фазах. Ця величина визначається тільки експериментальним шляхом при заданих стандартних термодинамічних умовах.

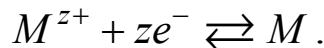
Рівняння Нернста може бути записане в загальному вигляді для будь-яких оборотних електродних реакцій за участю в процесі окиснення – відновлення n електронів.

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

де a_{Ox} й a_{Red} активності окисненої й відновленої форми речовини, що брали участь в електродній реакції.

Електроди класифікують відповідно до типу електрохімічних реакцій, що протікають на границі розподілу фаз електрод – розчин.

Електроди першого роду – це електроди, що представляють частіше за все метал, що перебуває в рівновазі з іонами цього металу в розчині. Фазова рівновага представляється схематично $M^{z+} | M$ й являє собою оборотну реакцію



Рівняння Нернста для електрода першого роду має вигляд

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

Якщо метал являє собою сплав або розчин з інертним металом, наприклад, амальгаму металу, активність металу в електроді стає змінною величиною й, відповідно, активність як відновленої, так і окисненої форм може змінюватись. Рівняння електродної реакції запишеться у вигляді



а рівняння Нернста прийме вид

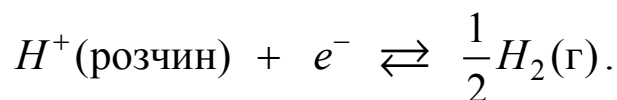
$$\varphi = \varphi_{M^{z+}, M}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(Hg)}}.$$

Амальгамні електроди широко використовуються у фізико-хімічних дослідженнях, тому що оборотні до іонів лужних і лужно-

1.1. Електроди

земельних металів і можуть бути використані як електроди, що оборотні до цих іонів, а також з метою перевірки іоноселективних електродів.

До електродів першого роду відносять також *газові електроди*. У роботі цих електродів використовують інертні властивості благородних металів, частіше платини або палладія, що мають властивості поглинати великі об'єми газів. Наприклад, один об'єм палладія може абсорбувати близько 850 об'ємів водню. Так, водневий електрод – це платинова пластина, що покрита високодисперсною платиною та опущена в розчин, куди подається до насичення газоподібний водень. Між інертним електродом і розчином встановлюється окисно-відновна рівновага, наприклад, між платиновою пластинкою, покритою платиновою черню, й кислим розчином

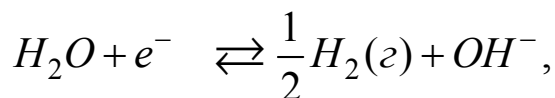


Потенціал електрода розраховується за рівнянням Нернста з урахуванням активності газоподібного водню

$$\varphi = \varphi_{H^+, H_2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}},$$

де p_{H_2} – парціальний тиск водню.

У лужному середовищі в системі $H_2O, OH^- | (H_2), Pt$ встановлюється рівновага



якому відповідає потенціал

$$\varphi = \varphi_{OH^-, H_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} \sqrt{p_{H_2}},$$

тому що активності іонів водню й гідроксильних іонів зв'язані через іонний добуток води K_w

$$\varphi = \varphi_{OH^-, H_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} \sqrt{p_{H_2}} = \varphi_{H^+, H_2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}} =$$

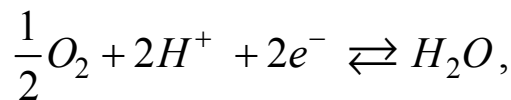
$$= \varphi_{H^+, H_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_w}{a_{OH^-} \sqrt{p_{H_2}}}.$$

Водневий електрод працює в необмеженому діапазоні концентрацій іонів водню (pH). У зв'язку з тим, що потенціал водневого електрода залежить від парціального тиску водню (парціальний тиск водню визначається атмосферним тиском і тиском пари розчинника), потенціал електрода завжди приводиться на парціальний тиск водню, що дорівнює 101325 Па. Це вимагає відповідного виправлення значень потенціалу на величину

$$\Delta\varphi_{H^+, H_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{101325}{P_{атм} - P_{розч.}},$$

яка додається до експериментального значення ($P_{атм}$ і $P_{розч.}$ виражені в Па). Таблиця виправлень на тиск водню для розведених водяних розчинів при різних температурах наведена в додатку. Там же наведена методика виготовлення водневого електрода.

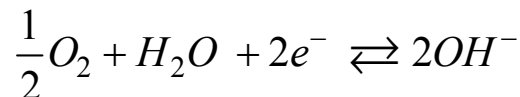
Аналогічним чином працює й кисневий електрод. У кислому середовищі система $H_2O, H^+ | (O_2), Pt$ характеризується рівновагою



якому відповідає потенціал

$$\varphi = \varphi_{H^+, O_2}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}^2 \sqrt{p_{O_2}}.$$

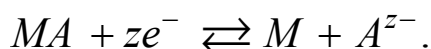
У лужному середовищі в системі $H_2O, OH^- | (O_2), Pt$ реалізується рівновага



і потенціал виражається рівнянням

$$\varphi = \varphi_{OH^-, O_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\sqrt{p_{O_2}}}{a_{OH^-}^2}.$$

Електроди другого роду – являють собою метали, що перебувають у рівновазі з малорозчинною сполукою (сіллю) й аніонами цієї сполуки. Металевий електрод оборотний до іонів металу, але активність іонів металу в розчині визначається розчинністю малорозчинної солі та концентрацією солі, що впливає на її розчинність відповідно до добутку розчинності. Для електродної системи $M, MA | A^{z-}$ сумарне рівняння реакції має вигляд



Окисненою формою є малорозчинна сполука МА, а відновлена форма представлена металом і аніоном A^{z-} . Рівняння Нернста має вигляд

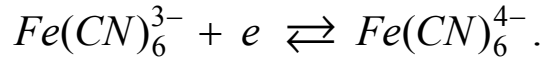
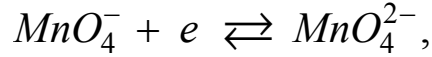
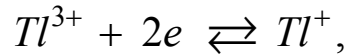
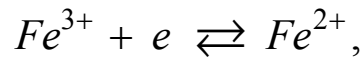
$$\varphi = \varphi_{M^{z+}, M}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} = \varphi_{M^{z+}, M}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_{sp}}{a_{A^{z-}}} = \varphi_{M, MA, A^{z-}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}},$$

при цьому активність чистих твердих фаз приймається такою, що дорівнює одиниці.

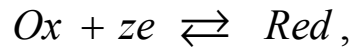
Частіше на практиці використовують електроди, засновані на малорозчинних сполуках срібла й ртуті(I). Хлоридсрібний електрод $Ag, AgCl | Cl^{-}$ і аналогічні йому галоїдсрібні (бром- та йодсрібні), каломельний $Hg, Hg_2Cl_2 | Cl^{-}$, ртутно-оксидний $Hg, HgO | OH^{-}$, ртуть-сульфатний $Hg, Hg_2SO_4 | SO_4^{2-}$ і ін. Електроди другого роду мають стійкий потенціал навіть після проходження через них електричного струму й використовуються часто як електроди порівняння. Методика виготовлення деяких електродів другого роду наведена в додатку.

Усі електроди являють собою редокс-системи, тому що будь-яка електродна реакція пов'язана зі зміною окисно-відновного стану речовин, що беруть участь у ній. Але окислювально-відновні електроди виведені в окрему групу. Термін окислювально-відновні (редокс) електроди використовують у випадку, коли інертний метал (часто платина), приймає в розчині потенціал через обмін електронами з учасниками окислювально-відновного процесу в розчині. У простих редокс електродах реакція зводиться тільки до зміни валентності іонів без зміни складу, наприклад,

1. Основні положення



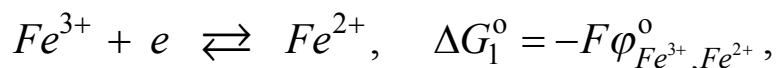
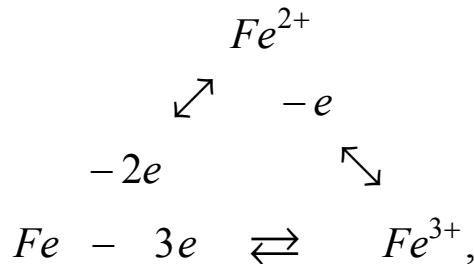
У загальному вигляді реакції на простому редокс електроді $Red, Ox | Pt$, записуються у вигляді



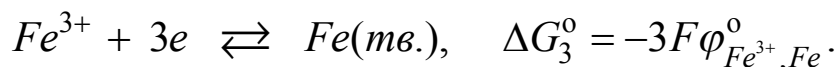
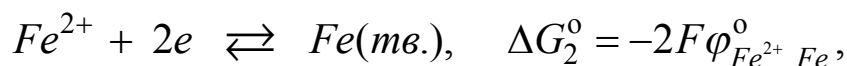
а його потенціал визначається відношенням активностей іонів у двох різних ступенях окиснення й записується у вигляді рівняння

$$\varphi_{Red, Ox} = \varphi_{Red, Ox}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}.$$

Якщо метал (елемент) утворює іони декількох валентностей, то йому можуть відповідати стільки редокс-електродів, скільки можна одержати парних комбінацій елемента з різними валентностями, наприклад, у випадку заліза на електроді можливе протікання трьох реакцій, кожній з яких відповідає своє значення стандартного електродного потенціалу й відповідне значення ізобарного потенціалу реакції. У кожному випадку процес протікає оборотно й ізотермічно в нескінченно великому об'ємі розчину, в якому активності кожного сорту іонів дорівнюють одиниці. Це можна представити у вигляді циклу розчинення металу з утворенням іонів вищої валентності Fe^{3+} безпосередньо, і через проміжне утворення іонів проміжної валентності Fe^{2+}



1.1. Електроди



Остання електродна реакція дорівнює сумі перших двох електродних реакцій. Ураховуючи, що ізобарний потенціал є функцією стану, одержимо

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0,$$

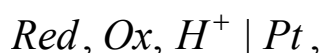
а, отже, між стандартними потенціалами існує співвідношення

$$3\varphi_{Fe^{3+},Fe}^0 = \varphi_{Fe^{3+},Fe^{2+}}^0 + 2\varphi_{Fe^{2+},Fe}^0.$$

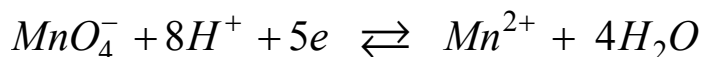
Таким чином, якщо два стандартні потенціали заліза відомі, то можна обчислити третій стандартний потенціал. Це співвідношення називається **правилом Лютера**.

У складних редокс електродах змінюється не тільки валентність, але й склад іонів. У таких реакціях беруть участь іони водню й молекули води. Тому що активність води при реакції в розведених розчинах не змінюється, її участь не позначається на характері рівнянь для електродного потенціалу.

Схематично значення складного редокс електрода записується узагальненим рівнянням



тому що потенціал складного редокс-електрода є функцією не тільки активностей окиснених і відновлених часток, але й активності інших іонів, наприклад, іонів водню для системи $MnO_4^- - Mn^{2+}$, в якій протікає електродна реакція



і потенціал електрода передається рівнянням

$$\begin{aligned} \varphi_{Mn^{2+},MnO_4^-} &= \varphi_{Mn^{2+},MnO_4^-}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{MnO_4^-} a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}} = \\ &= \varphi_{Mn^{2+},MnO_4^-}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}} + \frac{8}{5} \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}. \end{aligned}$$

1. Основні положення

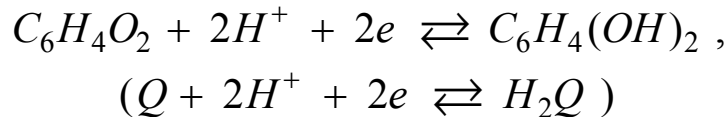
Потенціал окислювально-відновного електрода в загальному виді записується як

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

де \prod_{Ox} й \prod_{Red} – добуток активностей окиснених і відновлених форм відповідно.

Часто складні редокс-електроди використовують як індикаторні електроди для вимірювання рН.

Частіше застосовують електрод, оборотний системі хінон-гідрохінон. Для системи хінон-гідрохінон ($C_6H_4O_2$, $C_6H_4(OH)_2$) з редокс реакцією



потенціалу електрода відповідає рівняння

$$\varphi_{Q,H_2Q} = \varphi_{Q,H_2Q}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q a_{H^+}^2}{a_{H_2Q}} = \\ = \varphi_{Q,H_2Q}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q}{a_{H_2Q}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = \varphi_{Q,H_2Q}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q}{a_{H_2Q}} - \frac{\ln(10)RT}{F} pH.$$

Якщо в розчин, рН якого прагнуть виміряти, увести хінгідрон – молекулярну сполуку хінону й гідрохінону, він у розчині дисоціює з утворенням еквімолярної суміші хінону й гідрохінону, між якими у кислому розчині встановлюється рівновага відновлення хінону до гідрохінону за участю іонів водню. Вважаючи, що відношення концентрацій дорівнює відношенню активностей

$$\frac{c_Q}{c_{H_2Q}} = \frac{a_Q}{a_{H_2Q}} = 1,$$

рівняння для потенціалу хінгідронного редокс електрода спрощується до рівняння

$$\varphi_{Q,H_2Q} = \varphi_{Q,H_2Q}^{\circ} + \theta \lg a_{H^+} = \varphi_{Q,H_2Q}^{\circ} - \theta pH,$$

де $\theta = \ln(10) \cdot RT / F$.

і потенціал такого електрода, що названий *хінгідронним*, буде визначатися безпосередньо значенням рН розчину, так само, як і водневого електроду, що оборотний до іонів водню. Хінгідронний електрод легко готується й зручний у роботі, а його стандартний потенціал є добре вивченим у широкому інтервалі температур (таблиця 9 додатку). Він знайшов широке застосування як індикаторний електрод у рН-метрії й при кислотно-основному титруванні.

У лужних розчинах, при $\text{pH} > 8$ гідроксидон проявляє кислотні властивості й відношення активностей хінону й гідроксидону починає відрізнятися від одиниці, що приводить до неправильної інтерпретації потенціалу й проявляється так звана *лужна помилка* хінгідронного електрода.

У сольових розчинах з високою іонною силою коефіцієнти активності хінону й гідроксидону починають відрізнятися один від одного. Оскільки концентрації їх рівні, відношення активностей через це відмінно від одиниці й проявляється так звана *сольова помилка* електрода. В обох випадках електрод функціонує, але дає неправильні показання і його можна використовувати тільки для оцінки стрибка кислотно-основного потенціометричного титрування.

Широке поширення одержали різні іоноселективні електроди, робота яких заснована на відмінностях в іонному обміні різних іонів, що перебувають у мембрані й у розчині. Найпоширеніші скляні електроди, роль мембрани в яких відіграє тонка скляна плівка. Завдяки спеціально підбраному складу скла з підвищеним вмістом іонів лужних металів, останні можуть обмінюватися на іони водню в розчині. Будова скляного електрода схематично наведена

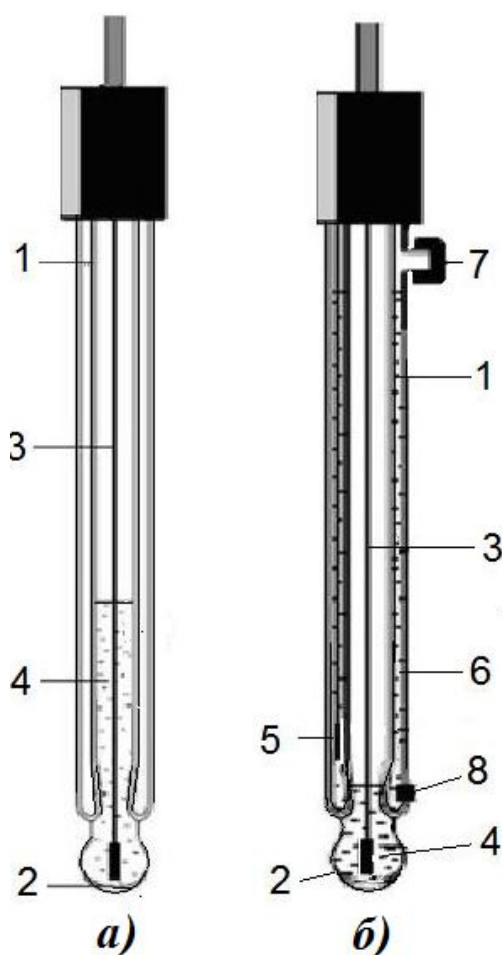


Рис. 1.1. Будова скляних електродів а) простого типу та б) з вбудованим електродом порівняння

будова скляного електрода схематично наведена

на рисунку 1.1. У скляний корпус 1 впаяна скляна мембрана 2 з електродного скла. Для зняття потенціалу зі скляної мембрани введений внутрішній (хлоридсрібний) електрод 3 у стандартномі розчині НСІ 4. У сучасних моделях у скляний електрод вбудований електрод порівняння 5, який знаходиться в розчині електроліту (хлорид калію) 6, що заливається через заливальний отвір 7. Контакт із досліджуваним розчином відбувається через керамічну мембрану 8. На межах скла із внутрішнім і зовнішнім розчинами виникають різні потенціали, що визначають потенціал скляної мембрани, а разом з потенціалом внутрішнього електрода й потенціал скляного електрода в цілому. Якщо по обидва боки скляної мембрани перебуває один розчин з однаковою активністю потенціалвизначальних іонів, на мембрані однаково виникає *потенціал асиметрії*, відмінний від нуля. Це пов'язане з різним станом скла при виготовленні скляної кульки й залежить від сорту скла (його складу), стану зовнішньої сторони мембрани, що змінюється при експлуатації. Потенціал скляного електрода залежить від складу розчину внутрішнього заповнення, типу внутрішнього електрода, що використовується для зняття потенціалу, потенціалу асиметрії. Тому скляний електрод має індивідуальний потенціал і потребує його визначення й періодичної перевірки. Потенціал скляного електрода з, наприклад, водневою функцією виражається рівнянням Нернста

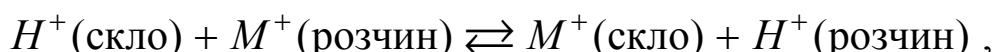
$$\varphi_{CE(H^+)} = \varphi_{CE(H^+)}^{\circ} + \theta' \cdot \lg a_{H^+},$$

де $\theta' = \theta = \ln(10) \cdot RT / F$ у випадку, якщо електрод працює теоретично оборотно.

На практиці ця величина трохи менше теоретичного значення й потребує експериментального визначення. Перевірку електродної функції проводять із використанням стандартних буферних розчинів з відомими значеннями активності потенціалвизначальних іонів. Так, для водневого електрода використовують стандартні буферні розчини. Кутівий коефіцієнт прямолінійної ділянки залежності $E - pH$ дорівнює *функції електрода*, яка показує, на скільки змінюється потенціал електрода при зміні активності в 10 разів, тобто на одиницю pH . Іонообмінна теорія скляного електрода, заснована на термодинамічному розгляді рівноважних обмінних процесів, розроблена академіком Б. П. Нікольським у Ленінградському університеті, перевірка

оборотності електродних стекол і можливість застосування їх для вивчення в неводних середовищах проведена в Харківському університеті проф. В. В. Александровим зі співробітниками кафедри фізичної хімії. До теперішнього часу освоєне виробництво натрієвих, калієвих, літієвих скляних електродів, при деяких умовах можливе застосування скляних електродів, оборотних навіть до іонів амонію.

Основою «простої» іонообмінної теорії є припущення про рівноважний розподіл між склом і розчином рухливих у них іонів, які еквівалентно заміщають один одного по реакції



причому коефіцієнти активності цих катіонів у склі приймаються рівними одиниці. На основі застосування до системи скляна мембрана – розчин умов рівноваги отримано вираження для потенціалу скляного електрода від активності іонів водню й металу в розчині

$$\varphi_{CE} = \varphi_{CE}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} + K_{H^+/M^+} \cdot a_{M^+}),$$

де $K_{H^+/M^+} = \frac{a_{H^+} c_{M^+}}{a_{M^+} c_{H^+}}$ – константа рівноваги реакції обміну, яка залежить лише від температури й природи електродного скла й безпосередньо визначається з експериментально отриманих залежностей потенціалу скляного електрода φ_{CE} від активності іонів H^+ і M^+ у досліджуваному розчині a_{H^+} й a_{M^+} . Змінні c_{H^+} й c_{M^+} – концентрації іонів H^+ і M^+ у склі.

Основна проблема, що виникає при використанні мембранних електродів як індикаторних, їх вибірковість (селективність). В ідеальному випадку електродна функція повинна виражати залежність тільки від обумовленого виду іонів M^{z+} . Однак підібрати мембрану, через яку проходили тільки ці іони, практично неможливо. Як правило, через мембрану проходять й інші іони, що впливають на її потенціал. Селективність мембранного електрода прийнято оцінювати коефіцієнтом селективності $K_{M^{z+}/N^{z+}}$, що враховує внесок сторонніх іонів N^{z+} у величину електродного потенціалу. Чим менше константа селективності, тим менше вплив сторонніх іонів на мембранний потенціал і більше селективність мембранного електрода. З ураху-

ванням коефіцієнта селективності величину мембранного потенціалу розраховують за формулою Нікольського

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln (a_{M^{z+}} + K_{M^{z+}/N^{z+}} \cdot a_{N^{z+}}).$$

У даний час у літературі описано більш 500 електродів на різні види іонів. Близько 40 видів випускається промисловістю. Найвні іоноселективні електроди переважно по агрегатному стану мембрани можуть бути підрозділені на такі групи:

- а) металеві електроди;
- б) електроди з осадовою або скляною мембранами;
- в) електроди з рідкою мембраною;
- г) плівкові іоноселективні електроди;
- д) газові й ферментні електроди;
- е) іоноселективні польові транзистори.

1.2. Гальванічні елементи

Електрохімічним (або гальванічним) елементом називається пристрій для одержання електричного струму за рахунок електрохімічних реакцій. Найпростіший електрохімічний елемент складається із двох металевих електродів (провідників першого роду), що занурені в електроліт (провідник другого роду) і з'єднані між собою металевим контактом. Кілька електрохімічних елементів, що з'єднані послідовно, утворюють **електрохімічне коло**. Електроди, з яких складений гальванічний елемент, називаються **напівелементами**. Окисно-відновна реакція, що протікає в гальванічному елементі, розділена у просторі. Напівреакція окиснення протікає на напівелементі – аноді (негативно зарядженому електроді), а напівреакція відновлення – на катоді.

У загальному випадку рівняння Нернста може бути записане як

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i},$$

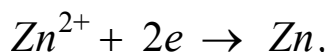
де $\prod_i a_i^{v_i}$ – добуток активностей компонентів реакції, а E^0 – різниця стандартних електродних потенціалів гальванічного елемента,

тобто значення, яке приймає величина E , якщо активності іонів і летючості газів, що входять у рівняння Нернста, дорівнюють одиниці. Величина E^0 пов'язана з константою рівноваги токоутворюючої реакції співвідношенням

$$E^0 = RT \cdot \ln K.$$

Іноді при написанні рівняння Нернста в добуток активностей компонентів реакції включають активності конденсованих фаз, а потім вважають їх рівними одиниці. Таке приймання є корисним, як мнемонічне правило.

Рівняння Нернста можна застосувати не тільки до гальванічного елемента в цілому, але й до складових його електродів. Слід урахувати, що електродні реакції прийнято записувати в довідниках як реакції відновлення. Тому цинковому електроду (електроду $Zn^{2+} | Zn$) відповідає електродна реакція



а мідному електроду (електроду $Cu^{2+} | Cu$) – електродна реакція



Залежно від характеру з'єднання електродних комірок розрізняють два типи гальванічних елементів:

– **елементи без переносу** (без рідинного з'єднання), в якому обидва електрода перебувають в одному розчині. При цьому всі зміни, що відбуваються в розчині, наприклад, розведення, зміна сполуки внаслідок протікання реакцій, приводять до зміни потенціалів обох електродів;

– **елементи з переносом** (з рідинним з'єднанням), в якому електроди перебувають у різних розчинах і внаслідок цього на межі розчинів виникає дифузійний потенціал. Причиною його виникнення є наявність градієнта концентрації компонентів розчину й відмінність рухомостей катіонів і аніонів у розчинах. Дифузійний потенціал важко передбачити теоретично, так як його величина суттєво залежить від умов дифузії іонів – будови границі розділу. Тому його вплив на вимірювані ЕРС гальванічних елементів намагаються звести до мінімуму – практично до нуля. Елімінування дифузійного потенціалу здійснюється за допомогою електролітичних мостів, що містять розчини електролітів високої концентрації й дисоціюють на іони з можливо близькими рухомостями. У цьому випадку на обох

межах розділу моста з кожним з розчинів напівелементів перенос електрики здійснюється іонами моста, а рівність рухомостей катіонів і аніонів визначає відсутність стрибка потенціалу на межах. Залишковий дифузійний потенціал при цьому практично наближається до нуля. Виміряти дифузійний потенціал експериментально складно й часто це можливо в простому випадку, коли розчини містять однакові електроліти, але різних концентрацій, що й використовується для виміру чисел переносу іонів.

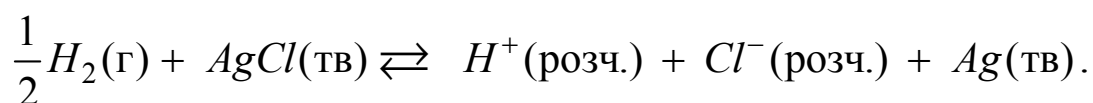
Елементи з переносом зручні у випадках, коли необхідно вивчити зміну потенціалу тільки одного з електродів, пов'язаного з активністю конкретного іона, наприклад, досліджуючи реакцію нейтралізації шляхом спостереження за змінами активності іонів водню при вимірі рН розчину, який є функцією активності іонів водню. Це досягається підтримкою потенціалу одного з електродів постійним, який називається *електродом порівняння* й вивченням зміни іншого електрода, що називається *індикаторним електродом*.

По типу сумарної хімічної реакції в гальванічному елементі розрізняють:

– **хімічні** елементи, в яких різниця потенціалів виникає за рахунок протікання хімічної реакції між речовинами, що зазнають зміни внаслідок реакцій окиснення й відновлення, наприклад, в елементі



протікає реакція



ЕРС такого гальванічного елемента запишеться рівняння Нернста

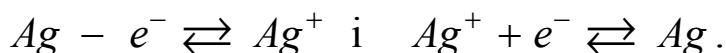
$$\begin{aligned} E &= \varphi_{Ag, AgCl, Cl^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} = \\ &= E^{\circ} - 2 \frac{RT}{F} \ln m_{\pm} \gamma_{\pm}. \end{aligned}$$

– **концентраційні** елементи – елементи з ідентичними за фізичним станом й хімічною природою учасниками окисно-відновного процесу. Джерелом електричної енергії в таких елементах є зміна

1.2 Гальванічні елементи

енергії Гіббса внаслідок відмінності в активностях компонентів, що реагують. Залежно від типу сполуки напівелементів концентраційні кола можуть бути:

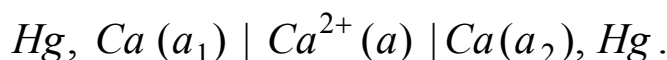
– з *переносом*, наприклад, $Ag | Ag^+(a_1) || Ag^+(a_2) | Ag$, в якому на електродах протікають ідентичні, але зворотні оборотні процеси



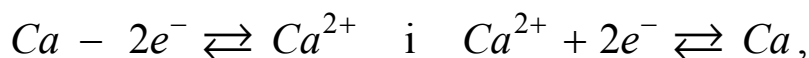
ЕРС такого елемента виражається рівнянням Нернста ($a_1 < a_2$)

$$E = \varphi_{Ag^+,Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+,2} - \varphi_{Ag^+,Ag}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+,1} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{Ag^+})_2}{(a_{Ag^+})_1};$$

– без *переносу*, що, наприклад, складаються із двох амальгамних електродів з одного металу



На електродах протікають реакції



і ЕРС елемента запишеться рівнянням

$$E = \varphi_{Ca^{2+},Ca}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Ca^{2+}}}{a_2} - \varphi_{Ca^{2+},Ca}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Ca^{2+}}}{a_1} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

Концентраційні гальванічні елементи часто використовують для проведення вимірів властивостей речовин або компонентів розчинів стосовно стандартів або еталонів. Наприклад, інструментальне визначення $pH_{\text{досл.}}$ розчину принципово полягає в порівнянні однакових оборотних стосовно іонів водню електродів, але занурених у досліджуваний і стандартний розчин з відомим значенням $pH_{\text{станд.}}$



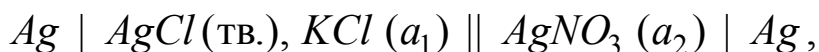
і pH досліджуваного розчину може бути виражене через pH стандартного розчину співвідношенням

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+, (\text{досл.})} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+, (\text{станд.})} = \theta pH_{\text{станд.}} - \theta pH_{\text{досл.}},$$

або

$$pH_{\text{досл.}} = pH_{\text{станд.}} - \frac{E}{\theta}.$$

Аналогічним чином проводиться вимір розчинності або добутку розчинності малорозчинної сполуки – шляхом порівняння потенціалів однакових електродів, що перебувають у насиченому розчині цієї сполуки й у розчині з відомою заданою концентрацією, наприклад, для визначення розчинності хлористого срібла використовують електрохімічне коло



в якому потенціал лівого електрода визначається розчинністю хлориду срібла в присутності хлориду калія, а правого електрода – активністю іонів срібла в стандартному розчині нітрату срібла.

Правила запису гальванічних елементів і реакцій, що протікають у них

Для правильного і єдиного відбиття будови й роботи гальванічних елементів додержуються певних правил, які були розроблені й рекомендовані комісією із прикладної хімії IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) в 1953 році.

Гальванічним (електрохімічним) елементом називають пристрій для одержання електричного струму за рахунок протікання в ньому хімічної реакції. Головною величиною, що характеризує електрохімічний процес, є ЕРС елемента. ЕРС являє собою максимально можливу різницю потенціалів електродів, яка визначається максимальною корисною роботою токоутворюючої хімічної реакції й дорівнює електричній роботі при постійних тиску й температурі. Максимальна робота може бути отримана при оборотному рівноважному процесі. Отже, ЕРС – це є різниця *рівноважних потенціалів* електродів елемента. Рівноважний стан характеризується відсутністю протікання реакції, відповідає стану елемента при відсутності струму в зовнішньому ланцюзі, тобто відповідає різниці потенціалів при розриві кола. Тому іноді ЕРС характеризують як різницю потенціалів на клеммах правильно розімкнутого елемента. У зв'язку з цим, вимір ЕРС здійснюється або приладами з високим вхідним опором, що практично не створює в зовнішньому ланцюзі протікання струму, або використовують методи виміру напруги, що компенсує ЕРС

елемента й подається з потенціометрів. У випадку, коли компенсуюча напруга дорівнює ЕРС вимірюваного джерела струму, струм у вимірюваному ланцюзі дорівнює нулю (зазвичай теж мізерно малий, що забезпечує відповідну точність виміру).

У гальванічному елементі робота проводиться, тому ЕРС приймають завжди величиною позитивною, тому що тільки в цьому випадку, можливе самодовільне протікання реакції, що характеризується зменшенням вільної енергії Гіббса.

Величина ЕРС гальванічного кола E визначається алгебраїчною сумою стрибків потенціалу на межах розділу всіх фаз, але, тому що на аноді протікає окиснення, то ЕРС розраховують, віднімаючи із числового значення потенціалу катода (правого електрода) значення потенціалу анода (лівого електрода) – *правило правого полюса*. Тому схему елемента записують так, щоб лівий електрод був негативним (відбувається окиснення), а правий – позитивним (відбувається процес відновлення).

$$E = \varphi_+ - \varphi_-.$$

Межу розділу між провідником I роду й провідником II роду позначають однією рисою.

Межу розділу між двома провідниками II роду зображують пунктирною рисою.

Електролітний місток на межі двох провідників II роду позначають двома пунктирними лініями.

Компоненти однієї фази записують через кому.

1.3. Методи вимірювання ЕРС і прилади

Електрорушійна сила гальванічного елемента дорівнює різниці рівноважних потенціалів, тобто у відсутності протікання хімічних реакцій на електродах, а, отже, і протікання струму через гальванічний елемент. Тому знайти ЕРС можна, вимірявши значення потенціалів на полюсах розімкнутого джерела, або використовувати замкнене коло, але за умови, що через джерело, включене у коло, струм не йде. Це можливо тоді, коли ЕРС досліджуваного джерела компенсується електрорушійною силою іншого джерела струму, рівною за ве-

личиною, але протилежною за знаком. Цей метод виміру називається **компенсаційним**.

Метод прямого виміру потенціалу заснований на тому, що до входу вимірювального приладу підключається гальванічний елемент. Вимірювальний прилад повинен мати високий внутрішній опір, тому що на вході вимірювального приладу буде відбуватися спадання напруги, викликане проходженням через нього струму. Зневажаючи поляризацією електродів гальванічного елемента, внаслідок проходження через нього малого електричного струму силою I А, ЕРС буде дорівнювати $E = I \cdot R_{елем.} + I \cdot R_{прилад.}$. Для того, щоб найбільш точно виміряти різницю потенціалів, необхідно, щоб спадання напруги на приладі було набагато більше, ніж усередині гальванічного елемента. Із цього випливає умова $R_{елем.} \ll R_{прилад.}$. Так, наприклад, якщо $R_{прилад} \geq 1000 R_{елем.}$ при ЕРС елемента в 100 мВ на приладі буде зареєстровано тільки 99,9 мВ.

З цього робимо висновок, що чим менше внутрішній опір гальванічного елемента, тим менше погрішність виміру його ЕРС. Опір елемента збільшується зі зменшенням концентрації розчину електроліту, ступені дисоціації слабкого електроліту, змісту неводного компонента змішаного розчинника, використанням електролітичних ключів, внаслідок застосування іоноселективних мембранних електродів. Найменший опір мають гальванічні елементи з електродами першого роду в розчинах помірної концентрації сильних електролітів.

Прилади для виміру ЕРС прямим методом – це різного роду іономіри й рН-метри-мілівольтметри, вхідний опір яких досягає декількох ГОм, що дозволяє працювати з іонообмінними скляними електродами й вимірювати ЕРС із похибкою не більше $\pm 0,1$ мВ.

Більш точний метод виміру різниці рівноважних потенціалів – **компенсаційний**. Він використовується в наукових фізико-хімічних дослідженнях, при вивченні малих змін ЕРС, спричинених температурними змінами, зміною складу розчинника або розчину, у тому числі й в іонометрії, коли потрібно вимірювати різницю потенціалів з високою точністю.

1.3. Методи вимірювання ЕРС і прилади

Головною частиною вимірювальної схеми, застосовуваної в компенсаційному методі, є потенціометр. Схема потенціометра наведено на рисунку 1а. Джерело живлення E замкнено на якийсь (звичайно великий) опір R . Схема дозволяє одержати будь-який з напруг: від нуля до значення напруги на полюсах джерела в точках ab . Це досягається переміщенням рухливого контакту z від крайнього лівого до крайнього правого положення. Різниця потенціалів між точками ac буде менше, ніж напруга на полюсах джерела в стільки раз, у скільки опір ділянки ac менше, ніж увесь опір R . Це впливає із закону Ома $-E = IR_1 + IR_2$, де R_1 й R_2 – опір ділянок ac і cb . Тому схему потенціометра часто називають також *дільником напруги*.

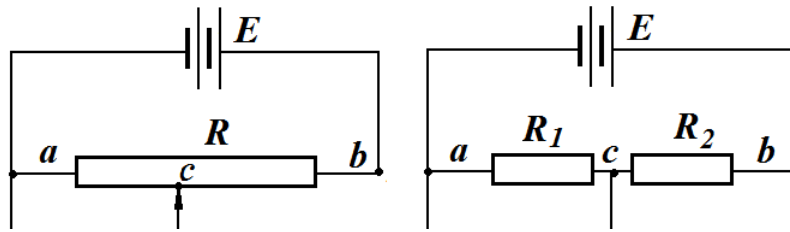


Рис. 1.1. Включення опорів за схемою подільника напруги
а) зі змінним резистором, б) з двома магазинами опорів

Аналогічну схему можна зібрати, використовуючи не змінний опір, а два магазини опорів (рис. 1б.) Міняючи опори R_1 та R_2 так, щоб сума їх залишалася постійною для сталості робочого струму в колі,

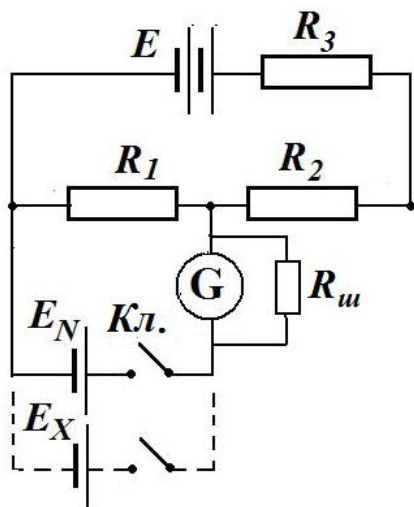


Рис. 1.2. Компенсаційна схема виміру ЕРС

падіння напруг на них буде пропорційно їхнім значенням, а це значить, що на опорі R_1 можна створювати спадання напруги від нуля до повної різниці потенціалів, що створені джерелом струму E . Цей принцип і закладений у компенсаційному методі виміру ЕРС. Самі обладнання для виміру ЕРС цим методом називаються *потенціометрами*.

На рисунку 1.2 представлена компенсаційна схема для виміру ЕРС гальванічного елемента. Перший етап роботи – настроювання робочого струму в ланцюзі по-

тенціометра. Для цього використовується еталон ЕРС – нормальний елемент Вестона, для якого відомі значення ЕРС у широкому інтервалі температур з точністю $\pm 0,00001$ В. На магазині опорів виставляють значення опору чисельно рівні ЕРС нормального елемента, наприклад, 1018,0 Ом, а на R_2 – значення, що доповнюють до деякого загального опору, рівного, наприклад, 1999,9 Ом. Через чутливий гальванометр G (10^{-9} А/діл) і ключ $Кл.$ нормальний елемент приєднують до кола так, щоб струм у колі йшов у напрямку протилежному напрямку струму в ланцюзі потенціометра. Якщо спадання напруги U_N на магазині R_1 буде точно дорівнювати ЕРС нормального елемента E_N , гальванометр із високою точністю покаже відсутність струму. Це й буде момент *компенсації*. Тому що спочатку спадання напруги на магазині R_1 не дорівнює тому, що компенсує, його змінюють шляхом настроювання робочого струму за допомогою змінного опору R_3 . Робочий струм при правильно підібраній напрузі, що компенсує, дорівнює $1,018 \text{ В}/1018 \text{ Ом} = 0,001 \text{ А}$. Після встановлення робочого струму приступають до підбору напруги E_X на опорі R_1 , що компенсує ЕРС досліджуваного гальванічного елемента. Для цього його підключають замість нормального елемента, дотримуючись правильної полярності. Не змінюючи робочого струму (загального опору кола потенціометра), а змінюючи тільки співвідношення опорів R_1 і R_2 підбирають напругу, що компенсує ЕРС досліджуваного елемента, періодично перевіряючи наявність струму чутливим гальванометром. Чутливість гальванометра міняють за допомогою шунта $R_{ш}$. Підібрана напруга на опорі R_1 в момент компенсації з великою точністю відповідає ЕРС джерела струму й виміряне при відсутності протікання струму через нього.

Точність описаного вище методу, однак, недостатня для проведення прецизійних вимірів. Для виміру ЕРС із точністю до мілівольта за схемою на рисунку 3 необхідно було б використовувати магазин опорів R_1 , що дозволяє задавати опір з точністю до 0,001 Ом. Магазины з такою високою точністю практично неможна реалізувати. Тому для прецизійних вимірів компенсаційним методом використовуються більш складні схеми. На рисунку 1.3 наведена спрощена

схема потенціометра Р-363-3, що складається з декількох контурів. Потенціометр складається з вимірювального блоку, блоку стабілізованої напруги й автокомпенсатора напруг, який містить у собі блок керування й підсилювач постійного струму. Автокомпенсатор є не що інше, як високочутливий гальванометр. Основна частина вимі-

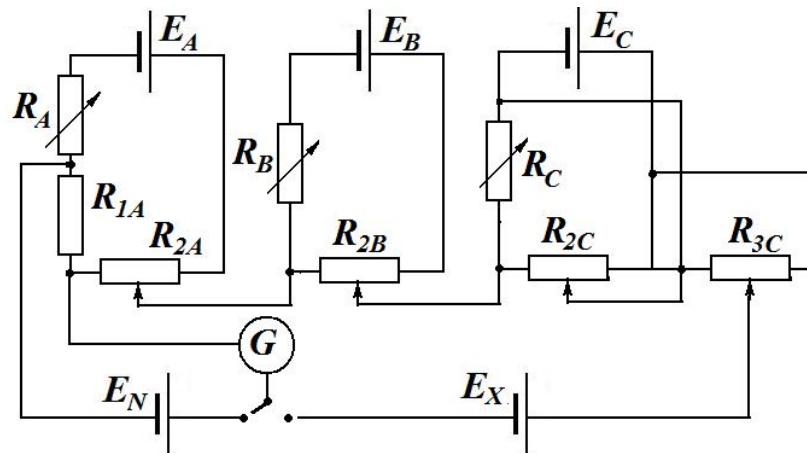


Рис. 1.3. Принципова схема устрою потенціометра постійного струму

рюваної напруги компенсується вручну за допомогою магазинів опору (декад) потенціометра. Нескомпенсована декадами частина вимірюваної напруги врівноважується автоматично за допомогою автокомпенсатора.

Невідома ЕРС E_X компенсується спаданням напруги на магазинах опорів R_{2A} , R_{2B} , R_{2C} і R_{3C} . Контур A , в який включений магазин R_{2A} , є не що інше, як контур кола потенціометра аналогічно рисунку 1.3. Тут, як і раніше, чисельне значення R_{1A} встановлюється рівним тисячкратному значенню ЕРС нормального елемента. Аналогічно струм у контурі A і магазині встановлюється рівним 1 мА. Струм у магазинах опорів R_{2B} , R_{2C} і R_{3C} встановлюється відповідно $I_{2B} = 0,1$ мА; $I_{2C} = 0,001$ мА; $I_{3C} = 0,0001$ мА. Ця процедура аналогічна процедурі встановлення струму в контурі A . Відмінність полягає в тому, що при встановленні I_{2B} як E_N використовується спадання напруги на певній частині R_{1A} , по якому тече точно відомий струм $I_{1A} = 1$ мА. Установка струмів у контурі C використо-

вує спадання напруги на точно відомій частині R_{2B} , по якій тече $I_{2B} = 0,1$ мА.

Якщо невідома ЕРС скомпенсована, то величина E_X дорівнює $E_x = 0,001 \cdot R_{2A} \cdot x + 0,0001 \cdot R_{2B} \cdot x + 0,000001 \cdot R_{2C} \cdot x + 0,0000001 \cdot R_{3C} \cdot x$. Індекс "x" тут уживається для позначення частини опору магазинів R_{2A} , R_{2B} , R_{2C} і R_{3C} , використовуваних для компенсації ЕРС E_X .

При роботі з гальванічними елементами, що включають високоомні скляні електроди, для реєстрації моменту компенсації в компенсаційних установках як нуль-інструмент необхідно використовувати рН-метри-мілівольтметри з більшим вхідним опором.

ЛІТЕРАТУРА

1. Шульц М. М. Стекланный электрод. Теория и применение. – Соросовский образовательный журнал. – 1998. № 1. с. 33–39.
2. Janz G. The Silver-Silver Halide Electrodes. Preparation, Stability, and Standard Potentials in Aqueous and non-Aqueous Media / G. Janz, H. Taniguchi // Chem. Rev. – 1953. – V. 53, N 3. – P. 397–437.
3. Ньюмен Дж. Электрохимические системы / Дж. Ньюмен. – М. : Мир, 1977. – 464 с.
4. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. – М. : Высшая школа, 1984. – 519 с.
5. Дамаскин Б. Б. и др. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – М. : Химия, КолосС, 2006. – 672 с.
6. Багоцкий В. С. Основы электрохимии / В. С. Багоцкий – М. : Химия, 1988. – 400 с.
7. Глесстон С. Введение в электрохимию / С. Глесстон. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1951. – 769 с.
8. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – М. : Высшая школа, 1983. – 400 с.
9. Дамаскин Б. Б. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций / Б. Б. Дамаскин. – М. : Изд-во МГУ, 1965. – 102 с.
10. Корыта И. Электрохимия / И. Корыта, И. Дворжак, В. Богачкова. Пер. с чешского. – М. : Мир, 1977. – 264 с.

11. Практикум по электрохимии / Под ред. Б. Б. Дамаскина. – М. : Высшая школа, 1991. – 288 с.
12. Кукоз Ф. И. Равновесие и энергетика электрохимических систем : учебное пособие / Ф. И. Кукоз. – Новочеркасск : Новочеркасский политехн. ин-т, 1993. – 134 с.
13. Ротинян А. Л. Теоретическая электрохимия / А. Л. Ротинян, К. И. Тихонов, И. Л. Шошина. – Л. : Химия, 1981. – 424 с.
14. Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия / В. В. Скорчеллетти. – Л. : Химия, 1974. – 608 с.
15. Bard A. J. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications / A. J. Bard, L. R. Faulkner. – N. Y. : Wiley, 2001. – 856 p.
16. Brett Ch. M. A. Electrochemistry: Principles, Methods and Applications / Ch. M. A Brett, A. M. O. Brett. – Oxford. Oxford Univ. Press, 1993. – 444 p.
17. Методы измерения в электрохимии, т. 1, 2 / Под ред. Э. Егера и А. Залкинда. – М. : Мир, 1977. – 566 с. – 476 с.
18. Никольский Б. П. Ионоселективные электроды / Б. П. Никольский, Е.А. Матерова. – Л. : Химия, 1980. – 240 с.
19. Оксредметрия / Под ред. Б. П. Никольского и В. В. Пальчевского. – М. – Л. : Химия, 1975. – 254 с.
20. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс. – М. : Издатин-лит, 1963. – 646 с.
21. Рабинович В. А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов / В. А. Рабинович. – Л. : Химия, 1985. – 176 с.
22. Миомандр Ф. Электрохимия / Ф. Миомандр, С. Садки, П. Одебер, Р. Меале-Рено. пер. с фр. – М. : Техносфера, 2008. – 359 с.

2. СТАНДАРТНІ ПОТЕНЦІАЛИ ЕЛЕКТРОДІВ І СТАНДАРТНІ ЕРС ГАЛЬВАНІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Ключовим поняттям у потенціометрії є поняття електродного потенціалу, вивчення й вимір якого, залежно від концентрації, температури й інших факторів, лежить в основі застосування потенціометричного методу у фізико-хімічних дослідженнях. Термодинамічний вивід залежності потенціалу електрода від концентрації потенціалвизначальних іонів наданий В. Нернстом (1889 р.)

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \sum_i \nu_i \ln a_i,$$

де φ° – стандартний потенціал електрода, R – газова стала, T – абсолютна температура, F – постійна Фарадея, a_i – термодинамічна активність часток (як заряджених, так і незаряджених), що беруть участь в електродній реакції, ν_i – стехіометричні коефіцієнти (позитивні числа для продуктів реакцій і негативні числа для вихідних речовин).

Стандартний потенціал електрода – це потенціал, обмірюваний у гіпотетичному стандартному розчині – розчині, що перебуває в стандартному стані, тобто при концентрації потенціалвизначальних іонів, рівними одиниці, й із властивостями нескінченно розведеного розчину (коли коефіцієнти активності дорівнюють одиниці). Значення стандартного потенціалу залежать від обраної концентраційної шкали. Зв'язок між величинами стандартної ЕРС (стандартного потенціалу) у різних концентраційних шкалах наведено нижче.

Оскільки в термодинамічних дослідженнях часто вивчають температурну залежність властивостей розчинів, то використовують вираження концентрації розчинів у моляльній шкалі, m (моль/кг розчинника), яка не змінюється зі зміною температури. У цій шкалі концентрацій і визначена більшість значень стандартних ЕРС. Актуальним є перерахування в інші шкали концентрацій, виходячи з моляльної m (моль/кг). Наприклад, для стандартних потенціалів галоїд-

срібних електродів E_c° , що розраховані для молярної шкали концентрацій c (моль/л), зв'язок зі значеннями в молярній шкалі концентрацій E_m° виражається рівнянням

$$E_c^{\circ} = E_m^{\circ} + 2 \frac{RT}{F} \ln d_o,$$

а в раціональній шкалі концентрацій – вираженої в мольних частках X

$$E_X^{\circ} = E_m^{\circ} - 2 \frac{RT}{F} \ln \frac{1000}{\bar{M}},$$

де \bar{M} – середня молекулярна маса розчинника, d_o – густина розчинника.

Абсолютне значення потенціалу електрода невідомо й не може бути визначено експериментально. У досліді можна виміряти тільки різницю потенціалів (ЕРС), тому в цей час прийнята відносна шкала потенціалів, обмірюваних щодо деякого електрода, прийнятого за стандарт. Під терміном «електродний потенціал» розуміють ЕРС гальванічного елемента, що складений зі стандартного водневого електрода й електрода, в якому відбувається дана окисно-відновна реакція.

Стандартний водневий електрод $(\text{Pt}, \text{H}_2(\text{г.}, 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па} | \text{H}^+ (a = 1)))$ – платиновий електрод, що перебуває в рівновазі з газоподібним воднем і занурений у розчин з активністю іонів водню, рівній одиниці. Потенціал такого електрода при всіх температурах приймається рівним нулю.

Стандартний потенціал (нормальний потенціал) φ° – значення електродного потенціалу, обмірюване в стандартних умовах щодо стандартного водневого електрода. Зазвичай стандартний потенціал знаходять в умовах, коли термодинамічні активності a всіх компонентів потенціалвизначаючій реакції, що протікає на досліджуваному електроді, дорівнюють одиниці, а тиск газу (для газових електродів) дорівнює $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (1 атм). Стандартний стан з активностями всіх компонентів реакції рівними одиниці в розчинах електро-

літів практично не реалізується й визначається методами екстраполяції.

У розчинах електролітів проявляється сильна кулонівська далекодіюча іон-іонна взаємодія, внаслідок чого їх властивості сильно відрізняються від властивостей ідеального розчину. Тому за стандартний стан електролітного розчину приймають гіпотетичний розчин з одиничною концентрацією, але із властивостями нескінченно розведеного розчину, в якому відсутні ці взаємодії. Оцінка такого стану може бути отримана тільки розрахунками.

За наведеними вище міркуваннями, визначення стандартної ЕРС гальванічного елемента (стандартного потенціалу електрода) є вкрай важливим завданням, тому що відмінності будь-якого обмірюваного експериментального значення ЕРС елемента від значення ЕРС у стандартному стані (стандартної ЕРС), викликані концентраційними змінами від одиничної концентрації, і присутністю іон-іонної взаємодії. Тому при відомих аналітичних концентраціях потенціалвизначальних іонів з'являється принципова можливість визначення, як констант хімічних рівноваг, у яких беруть участь потенціалвизначальні іони, так і коефіцієнтів активності цих іонів.

Згідно з рекомендаціями ІЮПАК (*IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry*) (1953 р.), при схематичному зображенні електрохімічного кола (гальванічної комірки) водневий електрод завжди записується ліворуч, досліджуваний – праворуч. Потенціал досліджуваного електрода вважається позитивним, якщо в режимі «джерело струму» зліва направо у зовнішньому ланцюзі рухаються електрони, а в розчині – позитивно заряджені частки. Наприклад, стандартний потенціал хлоридсрібного електрода дорівнює ЕРС гальванічного елемента



Значення стандартного потенціалу для ряду електродних процесів у водному середовищі наведені в таблицях в порядку спадання окисної здатності відповідних систем. Стандартний потенціал металів і водню, розташовані в порядку їх зростання, становлять *електрохімічний ряд напруг*.

Значення стандартного потенціалу (ЕРС) визначається різницею рівноважних потенціалів і характеризує стандартну енергію Гіб-

бса окисно-відновного процесу, що протікає в гальванічному елементі та дорівнює максимальній корисній роботі в ізотермічному процесі.

Стандартний потенціал визначається або безпосередніми вимірами ЕРС відповідних електрохімічних кіл з екстраполяцією на нескінченно розведені розчини, або розрахунками – за даними про стандартні значення енергії Гіббса хімічної реакції ΔG° за термохімічним даними.

Стандартні потенціали, у свою чергу, можуть бути використані для розрахунків ΔG° і термодинамічної константи рівноваги K реакції, що протікає в гальванічному елементі

$$\ln K = - \Delta G^\circ / RT.$$

Значення E , розраховані на основі значень ΔG , далеко не завжди можуть бути реалізовані в електрохімічних колах через те, що передбачувана рівновага електродної реакції насправді може не встановлюватися (це характерно для лужних, лужноземельних металів і більшості органічних речовин у водяних розчинах).

У неводних розчинниках стандартні потенціали також визначають стосовно потенціалу водневого електрода для кожного окремого розчинника. Ведеться пошук стандартного електрода, потенціал якого можна було б вважати практично незалежним від природи розчинника, що дозволило б створити єдину шкалу електродних потенціалів. Як такі електроди запропоновані системи: рубідій / іон рубідію, ферроцен / ферроціній-катион і біс(дифеніл)хром(І) / біс(дифеніл)хром(0), потенціали яких через великий розмір іонів і, відповідно до малої їх сольватації, незначно (порівняно з потенціалом водневого електрода) залежать від природи розчинника. Останні два електроди рекомендовані в 1984 році ІЮПАК як електроди порівняння в неводних органічних середовищах.

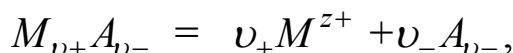
Вибір електрода порівняння й стандартного стану досліджуваного електрода в системах з розплавами й твердим електролітом великою мірою визначається природою як досліджуваного електродного процесу, так і іонного провідника.

У розплавах хлоридів металів, які широко використовуються як електроліти, стандартний потенціал береться в хлорній шкалі, тобто як стандартний використовують хлорний електрод у розплав-

леному хлориді (графіт, Cl_2 ($1,01325 \cdot 10^5$ Па), MCl_z (розплав)), де М – метал (на практиці беруть суміш хлоридів металу). Активність катіонів M^{z+} в індивідуальному розплаві приймається рівною одиниці. У ряді високотемпературних гальванічних елементів із твердим електролітом як електрод порівняння застосовують оксидні електроди, зокрема, вюститовий електрод ($\text{Pt} | \text{Fe}, \text{FeO}$).

Стандартна ЕРС гальванічних елементів важлива для проведення різних точних термодинамічних розрахунків у зв'язку з однозначним зв'язком її зі стандартною енергією Гіббса електродної реакції. Більше того, значення стандартних ЕРС є необхідними величинами для розрахунків багатьох інших термодинамічних властивостей розчинів електролітів і розчиненої речовини: коефіцієнтів активності, констант рівноваг, іонного добутку, добутку розчинності, термодинамічних характеристик іонів у розчині та термодинамічних характеристик їх сольватації.

Сильні електроліти у водяних розчинах вважаються дисоційованими повністю, тому що концентрація недисоційованих молекул не піддається визначенню. Активність електроліту може бути визначена, якщо певним чином вибрати стандартний стан. Нехай електроліт $\text{M}_{\nu+}\text{A}_{\nu-}$ дисоціює на іони



де ν_+ й ν_- – число катіонів і аніонів, що утворюються при дисоціації молекул електроліту, а z^+ і z^- – їх заряди.

У силу електронейтральності розчину маємо рівність

$$\nu_+ z_+ = \nu_- z_-.$$

Застосування закону діючих мас до процесу дисоціації дає рівняння

$$a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} = k \cdot a_2,$$

в якому a_+ , a_- і a_2 – активності катіонів, аніонів і недисоційованих молекул електроліту відповідно.

Для іонів як стандартний стан вибирається стан нескінченно розведеного розчину, в якому відсутня іон-іонна взаємодія, тобто виконується умова

$$\lim \frac{a_i}{m_i} = 1 \quad \text{при } I \rightarrow 0,$$

де m – концентрація іона, а I – іонна сила розчину.

Стандартний стан для недисоційованих молекул сильного електроліту вибирають так, щоб константа дисоціації в рівнянні закону діючих мас (ЗДМ) дорівнювала одиниці. При такому виборі стандартного стану рівняння ЗДМ набуває вигляду

$$a_2 = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}.$$

Уводячи поняття середньої іонної активності електроліту a_{\pm} як *середнього геометричного* активності окремих іонів

$$a_{\pm} = \left(a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} = \left(a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu}},$$

де $\nu = \nu_+ + \nu_-$ – загальне число іонів, що виходить при дисоціації однієї молекули солі, одержуємо рівняння, що зв'язує активність електроліту, іонні активності й середній іонний коефіцієнт активності електроліту

$$a_2 = \left(a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu}} = a_{\pm}^{\nu}.$$

Аналогічно вводяться поняття середньої іонної концентрації електроліту m_{\pm} й середнього іонного коефіцієнта активності електроліту γ_{\pm}

$$m_2 = \left(m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu}} = m_{\pm}^{\nu} \quad \gamma_2 = \left(\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu}} = \gamma_{\pm}^{\nu}.$$

Таким чином, для одне–одновалентного електроліту (наприклад, HCl , $NaCl$, $NaOH$ і т. п.), для якого $\nu_+ = \nu_- = 1$, $\nu = 2$, маємо

$$a_2 = a_{\pm}^2 = a_+ \cdot a_- = m_+ \cdot \gamma_+ \cdot m_- \cdot \gamma_- = (m_+ \cdot m_-) \cdot \gamma_{\pm}^2,$$

$$a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm} = m \cdot \gamma_{\pm}.$$

Активність електроліту a_2 або середня іонна активність a_{\pm} може бути обмірювана різними методами, що відбивають термодинамічні властивості розчинів: за зниженням температури замерзання розчину, за тиском пари, методом ЕРС.

Найбільш часто для визначення коефіцієнтів активності сильних електролітів використовують метод електрорушійних сил з використанням хімічних елементів без рідинного з'єднання (без переносу), наприклад, для визначення коефіцієнтів активності хлористого водню в розчинах використовують коло

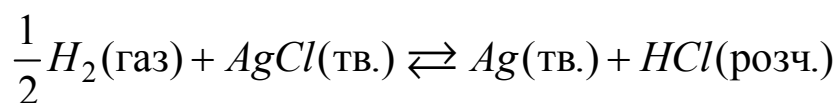


Суть методу зводиться до кількісного порівняння властивостей реального іонного розчину, приведеного до одиничної концентрації із властивостями гіпотетичного – ідеального розчину з одиничною концентрацією, але з властивостями нескінченно розведеного розчину, в якому відсутня взаємодія між іонами. Такий стан є гіпотетичним, тобто не реалізується на практиці, й кількісна оцінка іонів у стандартному стані проводиться методом екстраполяції.

Таким чином, визначення коефіцієнтів активності зводиться до двох етапів: визначенню характеристик гальванічного елемента в стандартному стані, тобто визначенню стандартної ЕРС гальванічного елемента, і порівняння властивостей реального розчину даної концентрації, приведені до одиничної концентрації з розчином у стандартному стані.

У найпростішому випадку екстраполяцію приведені до одиничної концентрації функції можна провести, використовуючи емпіричну поліноміальну екстраполяцію від іонної сили (концентрації сильного електроліту).

У гальванічному елементі оборотно протікає реакція



Зміна енергії Гіббса реакції $\Delta_r G$ виражається рівнянням ізотерми

$$\Delta_r G = -RT \ln K_a + RT \cdot \ln \frac{a_{Ag} \cdot a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}}{a_{AgCl} \cdot a_{H_2}^{1/2}}.$$

З іншого боку, енергія Гіббса реакції $\Delta_r G$ дорівнює електричній роботі $\Delta_r G = -zFE$, де E – ЕРС елемента. Тоді для ЕРС елемента, електродна реакція якого характеризується $z = 1$, маємо рівняння

2.1. Визначення стандартних ЕРС гальванічних елементів у колах без переносу методом Харнеда

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{Ag} \cdot a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}}{a_{AgCl} \cdot a_{H_2}^{1/2}},$$

де E° – стандартна ЕРС елемента, що дорівнює $E^{\circ} = -\Delta_r G^{\circ} / F$.

Ураховуючи, що активності чистих фаз дорівнюють одиниці ($a_{AgCl}, a_{Ag} = 1$), і привівши активність газоподібного водню на парціальний тиск, що дорівнює 1 атм (101325 Па), остаточно маємо

$$E = E^{\circ} - \theta \cdot \lg a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}.$$

Уводячи середні активності електроліту a_{\pm} , середні іонні концентрації $m_{\pm} = m$ й середні іонні коефіцієнти активності γ_{\pm} , рівняння набуває вигляду

$$E = E^{\circ} - \theta \cdot \lg m^2 \cdot \gamma_{\pm}^2 = E^{\circ} - 2\theta \cdot \lg m \cdot \gamma_{\pm}.$$

Таким чином, середні іонні коефіцієнти активності електроліту визначаються з обмірюваних експериментально значень ЕРС елемента з концентрацією електроліту m за рівнянням

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{E - E^{\circ}}{2\theta} + \lg m = \frac{E^{\circ'} - E^{\circ}}{2\theta}, \quad \gamma_{\pm} = 10^{\lg \gamma_{\pm}}.$$

Для обчислення значень γ_{\pm} необхідно мати у своєму розпорядженні дані про стандартну ЕРС елемента E° , яка зв'язана зі стандартною енергією Гіббса реакції й виражає стан, коли активності всіх учасників реакції дорівнюють одиниці. Розрахункова формула являє собою порівняння властивостей одномолярних розчинів ($E^{\circ'}$ – ЕРС, приведене на одиничну концентрацію), але із властивостями реального $E^{\circ'}$ та ідеального E° (без іон-іонної взаємодії) розчинів.

2.1. Визначення стандартної ЕРС гальванічних елементів у колах без переносу методом Харнеда

Приведемо значення обмірюваних при різних концентраціях m розчину ЕРС гальванічного елемента E до концентрації, яка відповідає концентрації в стандартному стані: $m = 1$. Для цього визначимо функцію $E^{\circ'}$, що відповідає цьому стану для кожного розчину концентрації m

$$E^{o'} = E + 2\theta \cdot \lg m = E^o - 2\theta \cdot \lg \gamma_{\pm}.$$

Якби розчини були ідеальними, тобто коефіцієнти активності іонів $\gamma_{\pm} = 1$, то значення $E^{o'}$ тоді не залежали б від концентрації, тобто збігалися б зі значенням E^o . Для реальних розчинів $E^{o'}$ збігається зі значенням E^o тільки в стандартному стані нескінченно розведеного розчину, тобто при $m \rightarrow 0$, коли розчин здобуває властивості ідеального в силу відсутності іон-іонної взаємодії. Таким чином, значення E^o можуть бути отримані екстраполяцією функції $E^{o'}$ на стан нескінченно розведеного розчину.

При вивченні дуже розведених розчинів характер залежності $E^{o'} = f(m)$ може бути встановлений за допомогою теорії Дебая-Хюккеля. Так, згідно з теорією, залежність $\lg \gamma_{\pm}$ від \sqrt{I} , тобто

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A_D \sqrt{I}}{1 + a^o B_D \sqrt{I}}, \quad \text{а при } I \rightarrow 0 \quad \lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A_D \sqrt{I},$$

і залежність $E^{o'} = f(m)$ повинні прагнути до лінійної в координатах $E^{o'} - \sqrt{m}$ при $m \rightarrow 0$, тому що в розчинах сильного 1:1 валентного електроліту $I = m$.

Значення коефіцієнтів $A_D = f(T, \varepsilon)$ і $B_D = f(T, \varepsilon)$, що визначаються теоретично та є функціями температури T і статичної відносної діелектричної проникненості ε розчинника, розраховуються за рівняннями

$$A_D = \frac{e^3}{2,303 \cdot \varepsilon k T} \sqrt{\frac{2\pi N_A}{1000 \varepsilon k T}} = \frac{36283,2 \cdot B_D}{\varepsilon T}, \quad (\text{л/моль})^{1/2} \cdot K^{3/2},$$

$$B_D = \sqrt{\frac{8\pi e^2 N_A}{\varepsilon k T}} = \sqrt{\frac{2529,2}{\varepsilon T}}, \quad (A^o)^{-1} \cdot (\text{л/моль})^{1/2} \cdot K^{1/2}.$$

Враховуючи обумовлене теорією вираження для коефіцієнтів активності, функція $E^{o'}$ прийме вигляд лінійного рівняння, яке й використовується для екстраполяції

$$E^{o'} = E + 2\theta \cdot \lg m = E^o + 2\theta \cdot A_D \sqrt{m}.$$

2.2. Визначення стандартних потенціалів електродів з використанням буферних розчинів

Граничне рівняння Дебая-Хюккеля може бути застосоване тільки до іонних сил менших 0,005 моль/л, тому лінійність залежності спостерігається тільки в області великих розведень. Для розчинів більших концентрацій (до 0,1 моль/л) для опису концентраційної залежності коефіцієнтів активності використовують напівемпіричне рівняння виду

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

де b – емпіричний параметр.

Використання цього рівняння дає можливість побудувати нову екстраполяційну функцію $E^{o''}$, що враховує внесок електростатичних взаємодій, згідно з граничним рівнянням Дебая-Хюккеля, переданому першим наближенням теорії коефіцієнта активності. Функція $E^{o''}$ лінійна від іонної сили електроліту на більшому інтервалі

$$E^{o''} = E^{o'} - 2\theta \cdot A_D \sqrt{m} = E + 2\theta \cdot \lg m - 2\theta \cdot A_D \sqrt{m} = E^o + 2\theta \cdot b \cdot m.$$

Обидві залежності $E^{o'}$ й $E^{o''}$, що побудовані на одному графіку залежно від своїх аргументів, відсікають на осі ординат одне й те саме значення, що дорівнює стандартній ЕРС елемента E^o .

Значення стандартної ЕРС елемента, що знайдене методом екстраполяції, дозволяє розрахувати середні коефіцієнти активності електроліту при будь-якій концентрації m за обмірюваними значеннями ЕРС елемента E у цьому розчині електроліту

$$\lg \gamma_{\pm,i} = \frac{E_i^{o'} - E^o}{2\theta} = \frac{E_i - E^o}{2\theta} + \lg m_i.$$

Коефіцієнти активності електролітів є складною функцією від концентрації (іонної сили), що пояснюється впливом на коефіцієнт активності діелектричної проникності, величини іонного радіуса, заряду іона, специфіки сольватації іона молекулами розчинника.

2.2. Визначення стандартних потенціалів електродів з використанням буферних розчинів

Для проведення екстраполяції на стандартний стан необхідно правильно перерахувати ЕРС гальванічного елемента на стан розчину з концентрацією потенціалвизначальних іонів, рівними оди-

ниці. Одночасно треба рахувати й іонну силу розчину, яка в загальному випадку визначаються *рівноважною* концентрацією потенціалвизначальних іонів. У випадку, коли іони є продуктами неповної дисоціації електролітів (часто в неводних і змішаних розчинниках з помірною або низкою діелектричною проникністю), проявляється протонізація аніонів (гідроліз) й виникає істотна похибка у визначенні стандартної ЕРС елемента. У деяких випадках прямий вимір ЕРС у розведених розчинах кислот неможливий внаслідок їхньої нестійкості, наприклад, у розчинах йодистоводневої, тіоціанової, азотистої та інших кислот.

Для зупинення можливої протонізації можна використовувати буферні розчини, що складаються з більш слабких кислот та їх солей, ніж досліджувані. Обов'язковою умовою застосування таких систем є значно більша розчинність малорозчинної солі металлоіона електрода другого роду з аніоном буферного розчину, ніж з аніоном солі, до якого оборотний сам електрод. При вивченні елементів з електродами на основі срібних солей такими буферними середовищами можуть бути ацетатний і боратний буферні розчини (добуток розчинності ацетату й бората срібла при 298 К дорівнюють відповідно $K_{sp}(\text{AgOOCCH}_3) = 4 \cdot 10^{-3}$, $K_{sp}(\text{AgBO}_2) = 4 \cdot 10^{-3}$).

Для правильного обчислення потенціалу воденьселективного електрода можна використовувати константи дисоціації відповідних кислот, якщо вони відомі в даному середовищі при заданій температурі. Однак більш точні результати можуть бути отримані при проведенні вимірів у даному буферному середовищі щодо деякого стандартного електрода, оборотного до аніонів свідомо сильного електроліту в даних умовах і подальшого порівняння з такими самими вимірами в колі з досліджуваним електродом. Як такий стандартний електрод найбільш часто використовують хлоридсрібний електрод, стандартний потенціал якого добре вивчений у численних неводних середовищах при різних температурах. Цим методом обмірювані стандартні потенціали йодидсрібного електрода в неводних середовищах, тіоціанатсрібного, азидсрібного електродів і т. п.

У наступній таблиці наведені результати оцінки ступенів асоціації модельних електролітів залежно від концентрації солі MX (m) з показниками констант дисоціації відповідних кислот pK_i в оцтовому буферному розчині (при такому складі компонентів буферного розчину: $m(\text{HAc}) = 0,01$ моль/кг, $m(\text{NaAc}) = 0,01$ моль/кг, $pK(\text{HAc}) = 4,75$).

2.2. Визначення стандартних потенціалів електродів з використанням буферних розчинів

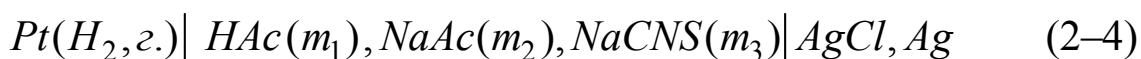
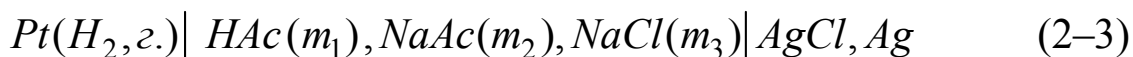
Ступінь асоціації солі MX при заданих значеннях $pK(HX)$

$m(MX)$, моль/кг	$pK(HX)$				
	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
0,0001	0,9998	0,9994	0,9982	0,9944	0,9826
0,001	0,9998	0,9994	0,9982	0,9944	0,9827
0,005	0,9998	0,9994	0,9983	0,9944	0,9829
0,01	0,9998	0,9994	0,9983	0,9945	0,9831
0,05	0,9998	0,9994	0,9984	0,9949	0,9850

Визначення стандартного потенціалу електрода, оборотного до аніонів слабкої кислоти HX , вимагає обов'язкового обліку її дисоціації, а якщо ні, то будуть отримані неправильні результати. Вивчення солі цієї кислоти NaX у буферному середовищі не вимагає обліку протонізації аніона X^- , тому що при наявності більш слабкої кислоти процес пригнічується, що добре ілюстровано з даних за ступенем дисоціації HX у буферному середовищі.

Ще більш універсальним є використання боратного буферного розчину зі значенням pH у лужній області pH близько 9, що часто використане в літературі при визначенні стандартних ЕРС елементів.

Суть методу зводиться до вивчення концентраційної залежності ЕРС гальванічного елемента без рідинної сполуки в буферному розчині, що забезпечує практично постійне значення pH розчинів, що відрізняються тільки концентрацією відповідної солі, до аніона якої оборотний електрод другого роду. Причому, можлива протонізація аніона A^- подавлена більш слабкою основою – аніоном буферного розчину. Наприклад, визначення стандартного потенціалу тіоціанат-срібного електрода можлива при вивченні в оцтовому буферному розчині концентраційної залежності ЕРС елементів типу



при фіксованій концентрації слабкої кислоти m_1 та її солі m_2 .

ЕРС елементів (2–3) і (2–4) виражається рівняннями Нернста

$$\begin{aligned}
 E_{(2-3)} &= E_{Ag/AgCl/Cl^-}^{\circ} - \theta \cdot \lg a_{H^+} a_{Cl^-} = E_{Ag/AgCl/Cl^-}^{\circ} - \theta \cdot \lg K_a - \theta \cdot \lg \frac{a_{HA}}{a_{A^-}} = \\
 &= E_{Ag/AgCl/Cl^-}^{\circ} - \theta \lg K_a - \theta \lg \frac{m_{HA} m_{Cl^-} \gamma_{Cl^-}}{m_{A^-} \gamma_{A^-}} = E_{AgCl}^{\otimes} - \theta \lg \frac{m_{HAc} m_{NaCl}}{m_{NaAc}} - \theta \Delta b I = \\
 &= E_{AgCl}^{\otimes} - \theta \cdot \lg \frac{m_{HAc} \cdot m_{NaCl}}{m_{NaAc}} - \theta \cdot \Delta b (m_{NaCl} + m_{NaAc})
 \end{aligned}$$

і аналогічно

$$E_{(2-4)} = E_{AgCNS}^{\otimes} - \theta \cdot \lg \frac{m_{HAc} \cdot m_{NaCNS}}{m_{NaAc}} - \theta \cdot \Delta b (m_{NaCNS} + m_{NaAc}).$$

При виведенні рівнянь активність іонів водню виражена через константу дисоціації оцтової кислоти $a_{H^+} = K_a \frac{a_{HAc}}{a_{Ac^-}}$, рівноважні концентрації молекул оцтової кислоти й аніона замінені через задані аналітичні концентрації кислоти й ацетату натрію, тому що при наявності солі рівновага дисоціації оцтової кислоти практично повністю зміщена у бік молекулярної форми. У цьому випадку іонна сила розчинів визначається концентрацією ацетату натрію й домішок солі досліджуваного аніона: хлорид- або тіоціанат-іона. Відношення коефіцієнтів активності практично дорівнює одиниці, що нівелює вплив іонної сили й індивідуальні відмінності аніонів, що проявляються доданком $\theta \cdot \Delta b (m_{NaCNS} + m_{NaAc})$, який має невелике числове значення. З рівнянь для ЕРС гальванічного елемента легко одержати лінійні екстраполяційні функції

$$E'_{AgCl}^{\otimes} = E_{(2-3)} + \theta \cdot \lg \frac{m_{HAc} \cdot m_{NaCl}}{m_{NaAc}} = E_{AgCl}^{\otimes} - \theta \cdot \Delta b (m_{NaCl} + m_{NaAc}),$$

$$E'_{AgCNS}^{\otimes} = E_{(2-4)} + \theta \cdot \lg \frac{m_{HAc} \cdot m_{NaCNS}}{m_{NaAc}} = E_{AgCNS}^{\otimes} - \theta \cdot \Delta b (m_{NaCNS} + m_{NaAc}),$$

що дозволяють у координатах $E'^{\otimes} - (m_{NaA} + m_{NaAc})$ одержати значення вільних членів лінійних рівнянь, що E_{AgCl}^{\otimes} й E_{AgCNS}^{\otimes} включають

2.3. Визначення стандартних потенціалів електродів, оборотних до аніонів слабких кислот

значення стандартних потенціалів досліджуваного й обраного за стандарт електродів і показник константи дисоціації кислоти буферного розчину pK_a

$$E_{AgCl}^{\otimes} = \varphi_{Ag, AgCl/Cl^-}^{\circ} + \theta \cdot pK_a \quad \text{й} \quad E_{AgCNS}^{\otimes} = \varphi_{Ag, AgCNS/CNS^-}^{\circ} + \theta \cdot pK_a.$$

Спільний розв'язок останніх двох рівнянь дозволяє визначити шукане значення стандартного потенціалу тіоціанатсрібного електрода з виключенням значення pK_a

$$\varphi_{Ag, AgCNS/CNS^-}^{\circ} = \varphi_{Ag, AgCl/Cl^-}^{\circ} + E_{AgCNS}^{\otimes} - E_{AgCl}^{\otimes}.$$

Як стандартний електрод найбільш часто використовують добре вивчений у різних середовищах хлоридсрібний електрод або йодидсрібний, особливо в неводних середовищах, у яких можливий утвір хлоридних комплексів срібла й «розчинення» хлориду срібла на хлоридсрібному електроді.

Якщо константа дисоціації слабкої кислоти – компонента буферної системи відома з достатньою точністю, метод може бути реалізований у більш простому вигляді. Досить вивчення концентраційної залежності ЕРС елемента (2–4) з метою визначення величини E_{AgCNS}^{\otimes} . Значення стандартного потенціалу електрода розраховується з урахуванням відомої константи дисоціації слабкої кислоти

$$\varphi_{Ag/AgCNS/CNS^-}^{\circ} = E_{AgCNS}^{\otimes} - \theta \cdot pK_a.$$

2.3. Визначення стандартних потенціалів електродів, оборотних до аніонів слабких кислот

На основі малорозчинних солей срібла й ртуті(І) можна створити безліч електродів другого роду, які використовують для визначення термодинамічних характеристик переносу й сольватації відповідних іонів у різних середовищах, використовують як еталони для перевірки іоноселективних електродів. Вивчення їх роботи передбачає, насамперед, визначення їх стандартних потенціалів.

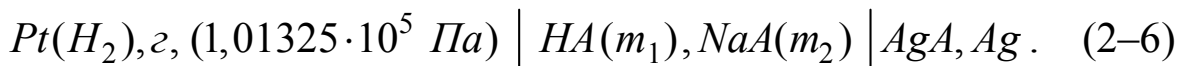
Визначення стандартних потенціалів електродів припускає виміру ЕРС у колах без переносу проти водневого електрода, а це зна-

чить, що об'єктом дослідження буде або слабка кислота, або її сіль у середовищі, що продукує іони водню для забезпечення роботи водневого електрода. У кислому середовищі аніон слабкої кислоти протонізується й для правильних розрахунків екстраполяційної функції необхідне врахування цієї рівноваги.

Часто константа дисоціації досліджуваної слабкої кислоти буває відомою, наприклад, попередньо вивчена кондуктометричним методом. У такому випадку вимір стандартного потенціалу електрода можна провести в гальванічному елементі типу



або



У розрахунках обов'язково слід урахувати дисоціацію слабкої кислоти відповідно до рівноваги



якій відповідає термодинамічна константа дисоціації

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}},$$

виражена через активності відповідних іонів.

ЕРС елемента (2–5) записується рівнянням Нернста

$$E = E_{Ag, AgA, A^-}^0 - \theta \cdot \lg a_{H^+} \cdot a_{A^-} = E_{Ag, AgA, A^-}^0 + \theta \cdot \lg m_{HA}^0 \cdot (1 - \alpha) \cdot \gamma_{HA},$$

в якому добуток активностей іонів $a_{H^+} \cdot a_{A^-}$ замінений з вираження ЗДМ

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{m_{HA}^0 \cdot (1 - \alpha) \cdot \gamma_{HA}}; \quad a_{H^+} \cdot a_{A^-} = K \cdot m_{HA}^0 \cdot (1 - \alpha) \cdot \gamma_{HA},$$

де m_{HA}^0 – вихідна концентрація кислоти в моль/кг, α – ступінь дисоціації, а γ_{HA} – коефіцієнти активності молекул, які можна прийняти рівними одиниці.

2.3. Визначення стандартних потенціалів електродів, оборотних до аніонів слабких кислот

Якщо константа дисоціації кислоти відома й достатня мала, так, що можна прийняти $\alpha \ll 1$, ступінь дисоціації розраховується за рівнянням

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{m_{HA}^0 \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot \gamma_{HA}}; \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{m_{HA}^0}}$$

За значеннями ступеня дисоціації для кожного розчину концентрації m_{HA}^0 розраховується функція $E^{o'}$

$$E^{o'} = E - \theta \cdot \lg [K \cdot m_{HA}^0 \cdot (1 - \alpha)],$$

яка в силу зроблених припущень не буде залишатися постійною завбільшки залежності від концентрації кислоти. Тільки при екстраполяції на нульове значення іонної сили розчину функція $E^{o'}$ буде прагнути до значення, рівного стандартної ЕРС досліджуваного гальванічного елемента

$$\lim_{I \rightarrow 0} E^{o'} = E_{Ag, AgA, A^-}^o$$

Іонна сила розчину розраховується за рівнянням $I = m_{HA}^0 \cdot \alpha$. Графік залежності $E^{o'}$ — I являє собою добре виражену пряму лінію.

Для дослідження необхідно брати дуже розведені розчини кислоти, що викликає експериментальні труднощі. Більш надійні результати одержують при використанні буферних розчинів – розчинів кислоти з домішками її солі.

ЕРС гальванічного елемента (2–6) виражається аналогічним рівнянням

$$\begin{aligned} E &= E_{Ag, AgA, A^-}^o - \theta \cdot \lg K - \theta \cdot \lg m_{HA} \cdot \gamma_{HA} = \\ &= E_{Ag, AgA, A^-}^o - \theta \cdot \lg K - \theta \cdot \lg (m_{HA}^0 - m') \cdot \gamma_{HA} \end{aligned}$$

в якому m_{HA} і γ_{HA} – концентрація й коефіцієнти активності недисоційованої частини кислоти, а m' – концентрація частини кислоти, що дисоціювала, але мала через істотне зрушення рівноваги дисоціації вліво. Величина m' виражається рівнянням

$$m' = K \frac{m_{HA}^{\circ}}{m_{NaA}^{\circ}} = K \frac{m_1}{m_2}.$$

Для буферних розчинів дія солі на коефіцієнти активності молекул кислоти може бути виражена рівнянням

$$\lg \gamma_{HA} = S \cdot I,$$

де S – коефіцієнт висалювання.

Визначимо екстраполяційну функцію

$$E^{o'} = E + \theta \lg K + \theta \lg (m_1 - m')$$

і, враховуючи, що іонна сила розчину дорівнює концентрації солі, одержимо лінійну залежність $E^{o'}$ — I у вигляді

$$E^{o'} = E_{Ag, AgA, A^-}^{\circ} - \theta \cdot S \cdot m_2.$$

Екстраполяція функції на нульову іонну силу розчину (стан нескінченно розведеного розчину) дає шукане значення стандартної ЕРС елемента.

Описаним методом визначені стандартні потенціали електродів, оборотних до іонів пікринової, бензойної, оцтової, пропіонової, саліцилової та ін. кислот у водних і неводних середовищах при різних температурах.

Найбільш складним випадком є визначення стандартних потенціалів електродів, оборотних до іонів слабких кислот за умови відсутності даних про точні значення констант їх дисоціації.

Лабораторна робота № 1

ВИЗНАЧЕННЯ СТАНДАРТНОЇ ЕРС ГАЛЬВАНІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ І СЕРЕДНІХ КОЕФІЦІЄНТІВ АКТИВНОСТІ СИЛЬНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

Мета роботи: визначити стандартну ЕРС гальванічного елемента методом екстраполяції по Харнеду й коефіцієнти активності електроліту при помірній концентрації.

Прилади й реактиви

1. Установка для виміру ЕРС (високоомний потенціометр постійного струму, нормальний елемент, стабілізоване джерело живлення (акумулятор), гальванометр (мікроамперметр М-95, М-193 і т. п., чутливість 10^{-9} А/діл), (рН-мілівольтметр); 2. термостат (точність термостатування $\pm 0,05$ °С); 3. електролізер (випрямляч, аерозольний фільтр, водний сатуратор); 4. комірка U-подібна з водневим платинованим електродом (скляним електродом), хлоридсрібний електрод термоелектролітичного типу; 5. розчин кислоти з точною концентрацією, хлорид натрію (дрібнокристалічний, х. ч.); 6. мірний посуд – піпетки на 50 мл; 7. робочі колби – конуса із пробками на 250 мл (7 шт.); 8. барометр – анероїд; 9. ємність для зважування наважок солі; 10. ваги аналітичні ВЛА-200.

Середні іонні коефіцієнти активності електроліту визначають, вимірюючи ЕРС гальванічного елемента *без рідинного з'єднання*. Гальванічний елемент складається з двох електродів, один з яких оборотний до катіона, іншої до аніона досліджуваного електроліту. Так, при дослідженні розчинів хлористого водню можна використовувати водневий електрод або скляний електрод з водневою функцією в парі з хлоридсрібним електродом. Для визначення коефіцієнтів активності солей зручно користуватися іоноселективними електродами з відповідними катіонними функціями, наприклад, використовувати скляний електрод з натрієвою функцією при визначенні

коефіцієнтів активності бромистого натрію, у парі з бромидсрібним електродом.

Способи виготовлення й підготовки водневого й хлоридсрібно-го електродів термоелектролітичного типу описані в додатку.

З електродами слід поводитися акуратно, не торкатися ними стінок посудини, не згинати й не торкати робочі частини руками.

При визначенні коефіцієнтів активності робота складається з двох етапів: 1) оцінки стану іонів у стандартному розчині – визначення стандартної ЕРС елемента методом екстраполяції вивченням концентраційної залежності ЕРС у розведених розчинах і 2) визначення коефіцієнта активності електроліту в розчині великої концентрації за даними виміру ЕРС елемента в цьому розчині й порівнянням його стану зі стандартним.

Для визначення значень стандартної ЕРС зазвичай готують серію з 5–7 розведених розчинів електроліту (хлористого водню або хлориду натрія) з концентрацією, що не перевищує 0,1 моль/л для забезпечення можливості використання для екстраполяції рівнянь Дебая-Хюккеля. Концентрацію найбільш концентрованого розчину вказує викладач. Розчини готують методом послідовного розведення

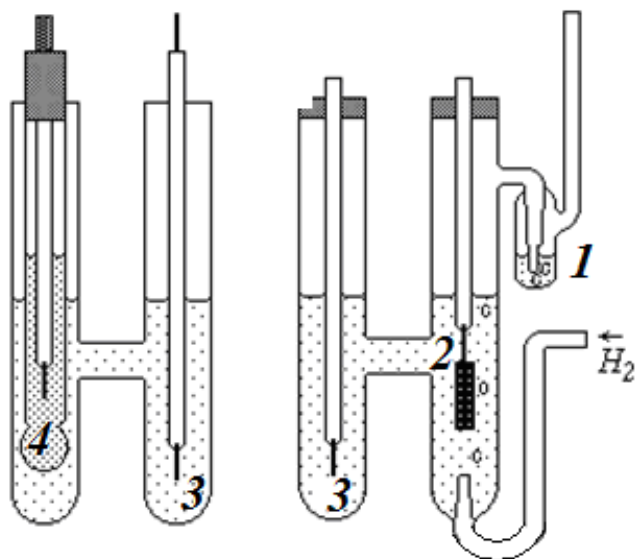


Рис. 2.1. Комірки для вимірювання ЕРС в колах без переносу зі скляним а) та водневим б) електродом

удвічі, тому що при цьому відносна погрішність концентрації при готуванні розчинів стає практично однаковою й не потрібне калібрування мірного посуду. У чисті висушені колби на 200 мл піпеткою наливають по 100 мл дистильованої води, а потім після промивання вихідним розчином електроліту *тією ж піпеткою* в першу колбу вносять 100 мл самого концентрованого в відомій серії розчину. Розчин ретельно перемішують на магнітній мішалці протягом 2–3 хв, після чого споліскують стінки піпетки цим розчином, набираючи його

в піпетку й виливаючи його назад у колбу. Далі, відібравши 100 мл, переносять розчин у наступну колбу. Операцію повторюють необхідне число разів, розбавляючи розчин щораз точно у два рази. Врешті-решт в останній колбі з розчином найменшої концентрації виявляється найбільша кількість розчину – 200 мл. Для останньої операції не забувають ретельно перемішати розчин і сполоснути стінки піпетки. Контрольний розчин електроліту з концентрацією до 0,5–0,9 моль/л готують окремо в мірній колбі.

Перед заповненням комірки для вимірювань електроди й сама комірка не менш двох раз споліскуються досліджуваним розчином електроліту. У зв'язку з тим, що електроди й комірка для виміру ЕРС очищаються від попередніх розчинів тільки споліскуванням, виміри починають із самого розведеного розчину, тому що при цьому при недостатньому промиванні виникають найменші погрішності.

Конструкції комірок для вимірювання ЕРС для обох випадків представлені на рисунку 2.1.

Робота з водневим електродом

Вимірювання ЕРС проводиться на приладі компенсаційного типу на високоомному потенціометрі з використанням як нуль-інструмента дзеркального гальванометра (з чутливістю $10^{-9} - 10^{-10}$ А/діл). Для роботи використовують чистий водень, одержуваний електролізом розчину луги з нікелевими електродами. Газоподібний водень очищається від аерозолу розчину луги пропусканням через скляну вату й сатуратор з дистильованою водою. Частина розчину в комірці переносять у рідинний затвор (1), кількість розчину в комірці повинна бути достатньою для покриття не менш половини поверхні платинової платини (2). Швидкість подачі водню 1–2 пухирця в секунду. В інше коліно U-подібної комірки поміщають хлоридсрібний електрод (3). Рівноважне значення ЕРС елемента встановлюється протягом 20–35 хв після початку пропускання водню. Для прискорення процесу промивання комірки воднем у початковий момент часу швидкість пропускання водню можна збільшити.

Для встановлення стану рівноваги на електродах протягом усього досліду ведеться компенсація через кожні 5 хв і записуються показання потенціометра. Якщо протягом 10–15 хв значення ЕРС залишається постійним з точністю $\pm 0,1$ мВ, то момент рівноваги вва-

жається досягнутим. Для розчину тієї ж концентрації робиться повторне заповнення комірки й процес виміру повторюється. Якщо результати виміру двох заповнень комірки різняться не більше ніж на 0,1–0,3 мВ, переходять до вивчення більш концентрованого розчину, а якщо ні, то роблять третє заповнення. Потенціал водневого електрода, як правило, негативний.

Функція водневого електрода може бути порушена наявністю в досліджуваному розчині окиснювачів (солі хромової, хлорноватої, марганцевої, нітратної кислот й ін.) і відновників (SO_2 , MeS і ін.). З водневим електродом не можна проводити виміру в розчинах солей тих металів, у яких нормальні потенціали електродів позитивні (Cu , Ag і ін.), а також неприпустима присутність у розчині кисню, ціанідів, сулеми, бромиду, йодиду, поверхнево-активних речовин і т. п.

Робота з іноселективними (скляними) електродами

При роботі зі скляними електродами вимірювання ЕРС роблять на приладі з високоомним потенціометром з використанням як нуля інструмента рН-мілівольтметра (іонометра) з великим вхідним опором у зв'язку з опором електрода, що сягає до 1 МОм.

При роботі з іноселективними електродами необхідно перевірити й визначити значення електродної функції, для чого проводиться їхнє попереднє калібрування. Для цього роблять виміри мінімум у двох розчинах з відомими активностями солі, до катіона якої оборотний електрод. Далі порядок виміру ЕРС такий самий, як при роботі з водневим електродом: виміри починають із найбільш розведеного розчину, сполоснувши хлоридсрібний (3), скляний (4) електроди й комірку розчином (рисунок 2.1). Виміри кожного розчину повторюють до відтворюваності з точністю $\pm 0,2$ – $0,3$ мВ, домагаючись у кожному вимірі рівноважного значення ЕРС, яке повинне бути постійним з точністю $\pm 0,1$ – $0,2$ мВ протягом 15–20 хвилин.

При вимірі слід звернути увагу на знаки електродів у комірці, щоб згодом правильно записати рівняння Нернста для ЕРС гальванічного елемента й правильно розрахувати значення екстраполяційних функцій E' і E'' . Для цього необхідно проаналізувати хід концентраційної залежності ЕРС. Якщо зі зменшенням концентрації електроліту ЕРС гальванічного елемента зростає, то електрод, оборотний

до катіонів електроліту, негативний. А якщо ні, то необхідно знаки електродом змінити на протилежні.

Найчастіше скляний електрод має більш позитивний потенціал, ніж електрод, оборотний до аніонів. Тому слід переглянути й вивести відповідні розрахункові формули.

Результати вимірювань рекомендується зводити в таблицю

Електроліт *Температура*

Концент- рація розчину, <i>m</i> , моль/кг	Час, астроно- мічний	ЕРС заповнення комірки, <i>E</i> , мВ			$E_{сер.}$	\sqrt{m}	E'	E''
		1	2	3				

Для середніх арифметичних значень ЕРС елемента двох останніх заповнень комірки $E_{сер.}$, отриманих в області розведених розчинів,

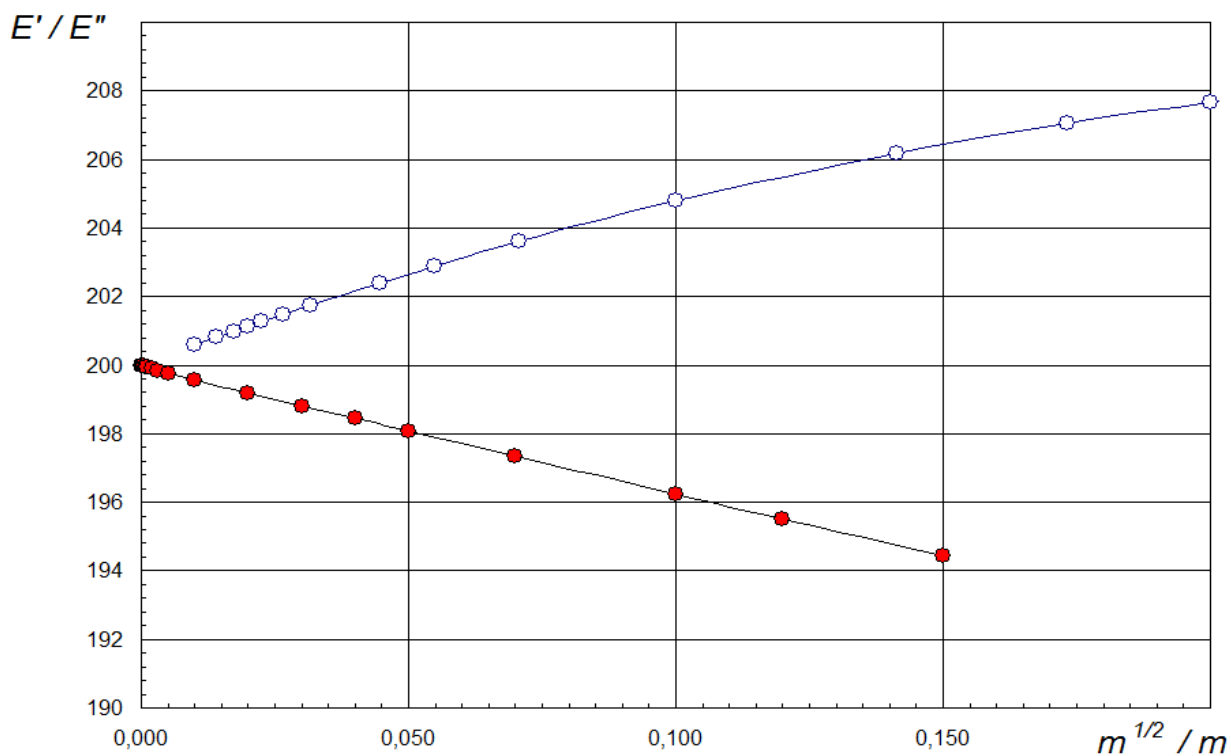


Рис. 2.2. Приклад екстраполяції на стандартний стан за методом Харнеда при визначенні стандартної ЕРС у системі за даними вимірювання ЕРС у гальванічному елементі

розраховують значення функцій E' і E'' і будують графіки в координатах $E' - \sqrt{m}$ і $E'' - m$, за якими екстраполяцією на $m = 0$ визначають значення стандартної ЕРС елемента E^0 . Обидві залежності наносять на той же графік, що має загальну вісь для значень E' та E'' і загальний початок координат на осі абсцис для зображення \sqrt{m} й m , але в *різному масштабі*. Залежність E'' носить виражений лінійний характер і може бути оброблена для визначення E^0 за методом найменших квадратів. Приклад екстраполяції на стандартний стан залежностей $E' - \sqrt{m}$ і $E'' - m$ наведено на рисунку 2.2.

За наявними значеннями ЕРС елемента з розчином будь-якої довільної (високої) концентрації визначають середні іонні коефіцієнти активності електроліту, використовуючи знайдене значення стандартної ЕРС гальванічного елемента.

Контрольні питання

1. Який термодинамічний зміст коефіцієнта активності? За яких умов замість активності можна використовувати концентрації?
2. Викладіть коротко основні положення теорії сильних електролітів.
3. Напишіть математичне вираження граничного рівняння Дебая-Хюккеля. Дайте визначення поняття іонної сили розчину.
4. Сформулюйте правило іонної сили.
5. Обґрунтуйте неможливість експериментального визначення коефіцієнтів активності окремого виду іонів.
6. Який зв'язок між активністю електроліту й середнім іонним коефіцієнтом активності?
7. Що виражає значення стандартної ЕРС гальванічного елемента?
8. У чому сутність методу екстраполяції при визначенні значень стандартної ЕРС гальванічного елемента?
9. Чому середні іонні коефіцієнти активності електролітів визначають за допомогою кіл без переносу?
10. Якими електродами слід скористатися для експериментального визначення середніх іонних коефіцієнтів активності бромистого натрію?

11. Чому коефіцієнти активності сильних електролітів можуть бути більше одиниці?
12. Якими методами, крім електрометричного, можна визначити коефіцієнти активності електроліту?
13. Які допущення використовуються при висновку рівняння Дебая-Хюккеля? Які допущення використовуються при висновку рівняння для потенціалу іонної атмосфери в першому наближенні?
14. Яким чином радіус іонної атмосфери залежить від концентрації іонів, їх природи, природи розчинника й температури?
15. Запишіть гальванічний елемент, вивченням ЕРС якого можна виміряти середні іонні коефіцієнти активності сірчаної кислоти.
16. Чому при роботі з іоноселективними електродами необхідне їхнє попереднє калібрування?
17. Запропонуйте варіанти перевірки електродної функції натрієвого скляного електрода.
18. Який термодинамічний зміст стандартного ЕРС елемента.
19. Укажіть зв'язок стандартної ЕРС гальванічного елемента з константою рівноваги електродної реакції.
20. У чому суть методу визначення стандартної ЕРС елемента з використанням буферних розчинів. У яких випадках використовують цей метод?
21. На якому принципі заснований вибір компонентів буферного розчину при визначенні стандартних потенціалів електродів методом порівняння з раніше вивченим у буферному середовищі?
22. Дайте визначення поняття стандартного стану для електроліту.
23. Який характер має екстраполяція при використанні методу визначення стандартного потенціалу електрода в буферному середовищі. Відповідь аргументуйте.
24. Дайте порівняльний аналіз усіх відомих Вам методів розрахунків стандартних потенціалів електродів другого роду.
25. У чому полягають переваги й недоліки використання іоноселективних електродів у дослідженні термодинамічних властивостей розчинів електролітів.
26. Наведіть гальванічні елементи, за допомогою яких можна перевірити електродну функцію скляних електродів. Обґрунтуйте кількісну оцінку значення електродної функції.
27. Дайте порівняльний аналіз рівнянь, які використовуються для розрахунків коефіцієнтів активності іонів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Харнед Г. Физическая химия растворов электролитов / Г. Харнед, Б. Оуэн. – М. : ИЛ, 1952. – 628 с.
2. Робинсон Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс. – М. : ИЛ. 1963. – 646 с.
3. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов / Н. А. Измайлов. – Х. : Изд-во Харьк. ун-та, 1959. – 958 с.
4. Физическая химия. (Теоретическое и практическое руководство) // Под ред. Никольского Б. П. –Л.: Химия, 1987, – 880 с.
5. Дамаскин Б. Б. Электрохимия. / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирилина. – М. : Химия, 2001. – 624 с.
6. Электрохимия металлов в неводных растворах /Я. М. Колотыркин. пер. с англ. – М. : Мир, 1974. – 440 с.
7. Шаталов А. Я. Введение в электрохимическую термодинамику / А. Я. Шаталов. –М.: 1984. – 216 с .
8. Методы измерения в электрохимии. т. 1 / пер. с англ. – М. : 1977. – 586 с.
9. Рабинович В. А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов / В. А. Рабинович – Л. : Химия, 1985. – 175 с.
10. Мюллер Г. Газы высокой чистоты / Г. Мюллер, Г. Гнаука. Пер. с нем. – М. : Мир, 1968. – 236 с.
11. Allen J. Standard Potentials in Aqueous Solution / Allen J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, editors. Marcel Dekker / – N. Y., Basel, (1985) [Tables of most of the available values of Standard Potentials].
12. Nayak B. The Silver-Silver Acetate Electrode. P.1. Standard Potential in Formamide at 25°C / B. Nayak, U.N. Dash. // Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1973. – V. 41, – P. 323–328.
13. Basu A. K., Aditya S. / Mercury/Mercurous Acetate Electrode – Standard Potential in Dioxane-Water Media at 25 °C. / A. K. Basu, S. Aditya // J. Indian Chem. Soc. – 1971. – V. 48, – P. 129–131.
14. Covington A. K. Standard Potential of the Mercury/Mercurous Acetate Electrode at 25 °C. /A. K. Covington, P. K. Talukdar, H. R. Thirsk // Trans. Faraday Soc. – 1964. – V. 60, – P. 412–416.
15. Long F. A. Activity Coefficients of Nonelectrolyte Solutions in Aqueous Salt Solutions / F. A. Long, W. F. McDevit. // Chem. Rev. – 1952. – V. 51, – P. 119–169.

16. Корякова И. П. Кобальтселективный электрод на основе твердого полимерного электролита / И. П. Корякова, О. В. Бушкова, Б. И. Лирова, В. М. Жуковский [электронный ресурс] –

<http://7zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/141.pdf>.

17. Mussini P. R. Sulfate-sensing electrodes. The lead-amalgam/lead-sulfate electrode (IUPAC Technical Report). / P. R. Mussini, T. Mussini. // Pure Appl. Chem. – 2002. – V. 74, N 4. – P. 593–600.

18. Elsemongy M. M. Gibbs Energies of Transfer of Individual Ions from Water into Tetrahydrofuran and its Aqueous Mixtures / M.M. Elsemongy, A. A. Abdel-Khalek // Thermochemica Acta. – 1991. – V. 181. – P. 79–94.

2.4. ІНДИВІДУАЛЬНІ ЗАВДАННЯ

1. За даними залежності ЕРС гальванічного елемента від концентрації сильного електроліту в зазначеному розчиннику при даній температурі методом екстраполяції по Харнеду визначити стандартну ЕРС елемента. Визначення стандартної ЕРС методом екстраполяції провести з використанням двох залежностей $E^{\circ'}$ і $E^{\circ''}$, причому при екстраполяції вісь абсцис для кожного з графіків максимально витягнути.

Умови експерименту: розчинник і його сполука, температура розчинів, діелектрична проникність і густина розчинника для розрахунків параметрів рівняння Дебая-Хюккеля, представлені в таблиці 2.1.

Експериментальні дані – концентрація електроліту в концентраційній шкалі моль/кг і ЕРС наведених гальванічних елементів у мВ наведено в таблиці 2.2.

При побудові графіків на міліметровому папері дотримуватися масштабу 1 мм – 0,1 мВ.

Для обробки даних можна використовувати електронні таблиці Microsoft Excel. При цьому звернути увагу на проведення екстраполяції на стандартний стан – лінійність залежностей дотримується тільки при більших розведеннях – у гранично розведених розчинах. При побудові графіків вибрати масштаб, відповідно до точності наведених даних, і дотримуватися правильного вибору масштабної сітки й підписів.

Таблиця 2.1

Фізико-хімічні властивості розчинників

Варіант	розчинник, М	склад М, мас. %	темпера- тура, °С	Діелек- трична проник- ність	густина, г/см ³
1	етиленгліколь	100	5	41,77	1,1238
2	пропіленгліколь	100	10	34,07	1,0435
3	пропанол-2	25	20	63,83	0,96071
4	вода	100	20	80,103	0,99823
5	диоксан	20	25	60,79	1,0141
6	етиленгліколь	100	15	39,67	1,1168
7	ацетон	20	25	67,6	0,9696
8	пропіленгліколь	100	20	32,00	1,0363
9	метанол	10	25	74,05	0,9799
10	метанол	20	25	69,20	0,9644
11	диоксан	45	25	38,48	1,0319
12	вода	100	50	69,910	0,98807
13	пропанол-2	25	40	57,69	0,94921
14	пропіленгліколь	100	30	30,04	1,0289
15	диоксан	20	35	58,96	1,0090
16	диоксан	30	15	54,75	1,0294
17	вода	100	55	68,344	0,98573
18	метанол	50	45	50,3	0,8964
19	диоксан	60	25	25,85	1,0362
20	етанол	50	25	49,03	0,9098

2.4 Індивідуальні завдання

Таблиця 2.2

Вар. 1		$Pt(H_2, \text{г, 1 атм}) HBr(m) AgBr Ag$			
m , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , мВ
0,00440	190,65	0,03509	103,1	0,06582	75,3
0,00663	172,4	0,03574	103,0	0,07336	71,1
0,00951	157,4	0,03980	96,7	0,07683	69,4
0,01978	126,4	0,04857	89,3	0,08264	65,4
0,02052	125,0	0,05902	81,2	0,09294	61,2
0,02633	114,9	0,06020	79,3	0,09319	60,2
Вар. 2		$Pt(H_2, \text{г, 1 атм}) HCl(m) AgCl Ag$			
m , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , мВ
0,00188	306,4	0,01023	234,1	0,05184	169,7
0,00349	279,1	0,01518	217,9	0,05777	166,6
0,00505	263,6	0,02009	207,5	0,06839	159,7
0,00684	249,9	0,02896	193,6	0,08179	153,2
0,00906	238,5	0,04175	177,8	0,09087	148,0
Вар. 3		$Pt(H_2, \text{г, 1 атм}) HCl(m) AgCl Ag$			
m , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , мВ
0,09134	342,16	0,06630	356,54	0,03479	386,53
0,08000	349,47	0,05823	363,77	0,02968	393,6
0,07146	353,66	0,04250	377,23	0,02777	396,36
Вар.4		$Pt(H_2, \text{г, 1 атм}) HI(m) AgI Ag$			
m , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , мВ
0,01746	59,87	0,05072	8,63	0,08077	-13,78
0,02502	42,49	0,05526	4,45	0,08560	-16,40
0,02932	34,84	0,06065	0,05	0,08980	-18,75
0,03612	24,90	0,06628	-4,22	0,09989	-23,99
0,03997	20,02	0,06782	-5,25	0,10106	-24,42
0,04509	14,29	0,07282	-8,76	0,15177	-44,34

2. Стандартні потенціали електродів та стандартні ЕРС гальванічних елементів

Продовження таблиці 2.2

Вар. 5					
$Pt(H_2, \text{г}, 1 \text{ атм}) HCl(m) AgCl Ag$					
m , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , мВ
0,0031249	503,85	0,019132	416,18	0,11469	331,83
0,0047459	483,40	0,030042	394,73	0,18726	308,63
0,0070880	463,98	0,045631	375,05		
0,0097600	448,39	0,068470	356,01		
Вар. 6					
$Pt(H_2, \text{г}, 1 \text{ атм}) HBr(m) AgBr Ag$					
m , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , мВ
0,00440	189,5	0,03509	99,1	0,06582	70,5
0,00663	171,9	0,03574	98,5	0,07336	66,8
0,00951	154,4	0,03980	93,0	0,07683	64,3
0,01978	122,8	0,04857	85,3	0,08264	61,0
0,02052	121,6	0,05902	76,0	0,09294	56,5
0,02633	111,0	0,06020	74,6	0,09319	55,1
Вар. 7					
$Pt(H_2, \text{г}, 1 \text{ атм}) HCl(m) AgCl Ag$					
m , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , мВ
0,003194	507,00	0,008210	460,55	0,04139	382,55
0,004141	494,05	0,009432	453,55	0,05754	366,65
0,006162	474,55	0,01097	446,35	0,07327	355,35
0,006609	471,20	0,01546	429,65	0,09591	342,45
0,007021	468,25	0,02977	398,05	0,12890	328,25
Вар. 8					
$Pt(H_2, \text{г}, 1 \text{ атм}) HCl(m) AgCl Ag$					
m , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , мВ
0,00188	302,3	0,01023	227,9	0,05184	162,6
0,00349	274,1	0,01518	211,7	0,05777	159,1
0,00505	258,0	0,02009	200,7	0,06839	151,9
0,00684	244,4	0,02896	186,3	0,08179	145,0
0,00906	232,8	0,04175	170,5	0,09087	140,0

2.4 Індивідуальні завдання

Продовження таблиці 2.2

Вар. 9		$Pt(H_2, \text{г, 1 атм}) HCl(m) AgCl Ag$			
m , моль/кг	E , мВ	m , моль/кг	E , мВ	m , моль/кг	E , мВ
0,004192	500,51	0,013615	442,56	0,04073	389,35
0,005450	487,39	0,017275	430,93	0,05555	374,46
0,007135	474,14	0,02212	418,86	0,05622	373,93
0,007998	468,46	0,02501	412,88	0,07591	359,51
0,008566	465,16	0,02689	409,41	0,08710	352,93
0,010139	456,84	0,03219	400,71	0,11698	338,80
Вар. 10		$Pt(H_2, \text{г, 1 атм}) HCl(m) AgCl Ag$			
m , моль/кг	E , мВ	m_1 , моль/кг	E , мВ	m , моль/кг	E , мВ
0,004183	494,41	0,010861	447,51	0,02843	400,93
0,005560	480,27	0,013858	435,61	0,03509	390,73
0,006668	471,29	0,017599	423,89	0,04010	384,30
0,008214	461,17	0,02035	416,95	0,05468	369,56
0,009056	456,41	0,02412	409,19	0,09958	341,27
Вар. 11		$Pt(H_2, \text{г, 1 атм}) HCl(m) AgCl Ag$			
m , моль/кг	E , мВ	m , моль/кг	E , мВ	m , моль/кг	E , мВ
0,0031321	468,79	0,020305	382,78	0,07741	324,20
0,051360	445,42	0,032601	361,86	0,11172	308,08
0,006804	432,42	0,054120	339,64	0,18442	285,93
0,010099	414,26				
Вар. 12		$Pt(H_2, \text{г, 1 атм}) HBr(m) AgBr Ag$			
m , моль/кг	E , мВ	m , моль/кг	E , мВ	m , моль/кг	E , мВ
0,005125	355,21	0,03006	261,12	0,06985	216,56
0,010065	318,80	0,03999	245,75	0,07578	212,24
0,012389	307,89	0,04974	234,50	0,08048	209,19
0,015158	296,89	0,06015	224,29	0,09035	203,16
0,019876	282,75	0,06586	219,63	0,10082	197,45

Продовження таблиці 2.2

Вар. 13		$Pt(H_2, \text{г}, 1 \text{ атм}) HCl(m) AgCl Ag$			
m , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , мВ
0,09134	337,11	0,06630	353,45	0,03479	385,46
0,08000	345,60	0,05823	362,14	0,02968	393,56
0,07146	349,88	0,04250	375,77	0,02777	395,45
Вар. 14		$Pt(H_2, \text{г}, 1 \text{ атм}) HCl(m) AgCl Ag$			
m , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , мВ
0,00188	298,1	0,01023	221,7	0,05184	155,7
0,00349	269,1	0,01518	205,5	0,05777	151,8
0,00505	252,5	0,02009	194,0	0,06839	144,3
0,00684	238,9	0,02896	179,1	0,08179	137,0
0,00906	227,0	0,04175	163,4	0,09087	133,0
Вар. 15		$Pt(H_2, \text{г}, 1 \text{ атм}) KCNS(m_1), HClO_4(m_2) AgCNS Ag$			
m_1 , МОЛЬ/КГ	m_1 , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m , МОЛЬ/КГ	E , МОЛЬ/КГ	m_1 , мВ
0.000489	0.000517	488.4	0.022603	0.008006	323.5
0.002017	0.001979	416.3	0.024987	0.009103	318.1
0.004003	0.002989	389.8	0.030310	0.009898	311.3
0.005997	0.04093	372.5	0.032511	0.011836	307.0
0.009991	0.005021	354.5	0.034989	0.012103	303.1
0.014970	0.006037	340.3	0.040071	0.013999	296.1
0.020210	0.006993	329.7	0.045021	0.014898	291.7
Вар. 16		$Pt(H_2, \text{г}, 1 \text{ атм}) KCNS(m_1), HClO_4(m_2) AgCNS Ag$			
m_1 , МОЛЬ/КГ	m_2 , МОЛЬ/КГ	E , мВ	m_1 , МОЛЬ/КГ	m_2 , МОЛЬ/КГ	E , мВ
0,000502	0,000499	462,5	0,022499	0,008017	310,0
0,001987	0,002003	396,5	0,025002	0,009073	305,1
0,004101	0,002892	371,0	0,029989	0,010103	298,9
0,006001	0,003998	355,0	0,032489	0,010903	294,9
0,010011	0,005003	338,5	0,035007	0,011978	391,3
0,014892	0,005996	325,4	0,040103	0,014004	284,9
0,020013	0,007002	315,7	0,044998	0,015011	281,0

Продовження таблиці 2.2

Вар. 17					
$Pt(H_2, \text{г}, 1 \text{ атм}) KCNS(m_1), HClO_4(m_2) AgCNS Ag$					
$m_1,$ МОЛЬ/КГ	$m_2,$ МОЛЬ/КГ	$E,$ мВ	$m_1,$ МОЛЬ/КГ	$m_2,$ МОЛЬ/КГ	$E,$ мВ
0.005260	0.000510	575.00	0.022086	0.008026	337.26
0.002005	0.001999	440.24	0.026098	0.009032	329.49
0.004043	0.003002	409.84	0.030148	0.010036	322.75
0.006013	0.004022	391.09	0.034156	0.011063	316.68
0.010000	0.005021	371.31	0.038201	0.012064	311.29
0.014039	0.006020	357.34	0.042465	0.013080	306.08
0.018056	0.007030	346.26	0.045184	0.013659	303.70
Вар. 18					
$Pt(H_2, \text{г}, 1 \text{ атм}) HBr(m) AgBr Ag$					
$m,$ МОЛЬ/КГ	$E,$ мВ	$m,$ МОЛЬ/КГ	$E,$ мВ	$m,$ МОЛЬ/КГ	$E,$ мВ
0,006598	321,29	0,03181	240,94	0,06844	202,75
0,008202	310,31	0,04357	225,31	0,08651	191,04
0,011225	293,38	0,05473	214,15	0,09556	186,04
0,022150	259,27	0,06351	206,38	0,10004	183,62
Вар. 19					
$Pt(H_2, \text{г}, 1 \text{ атм}) HBr(m) AgBr Ag$					
$m,$ МОЛЬ/КГ	$E,$ мВ	$m,$ МОЛЬ/КГ	$E,$ мВ	$m,$ МОЛЬ/КГ	$E,$ мВ
0.00296	304,7	0.00900	256,9	0,05896	177,5
0.00402	291,9	0.00998	252,5	0,07003	170,8
0.00495	282,2	0.02004	223,7	0,07982	163,9
0.00606	274,3	0,02899	207,1	0,09030	157,8
0.00701	267,6	0,04030	195,1	0,10023	152,6
0.00793	261,9	0,04919	185,4		
Вар. 20					
$Pt(H_2, \text{г}, 1 \text{ атм}) HCl(m) AgCl Ag$					
$m,$ МОЛЬ/КГ	$E,$ мВ	$m,$ МОЛЬ/КГ	$E,$ мВ	$m,$ МОЛЬ/КГ	$E,$ мВ
0.003629	478.4	0.01490	413.1	0.08640	333.3
0.004100	473.9	0.01953	400.1	0.11175	230.9
0.008812	437.0	0.04169	365.7	0.12430	316.1
0.010680	427.9	0.05747	351.3	0.13200	313.2

ДОДАТКОВА ЛІТЕРАТУРА

1. Kundu K. K. Standard Potentials of Ag–AgX (X = Cl, Br) Electrodes in Glycolic Solvents at Different Temperatures and Related Thermodynamic Quantities / K. K. Kundu, P. K. Chattopadhyay, D. Jana, M. N. Das // *J. Chem. Engng. Data.* – 1970. – V. 15, N 2. – P. 209–213.
2. Harned H. S., Morrison J. O. The Thermodynamics of Hydrochloric Acid in Dioxane–Water Mixtures from Electromotive Force Measurements. I. Standard Potentials / H. S. Harned, J. O. Morrison // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1936. – V. 58, N 10, – P. 1908–1911.
3. Spitzer P. Handbook of Reference Electrodes. / P. Spitzer, S. Wunderli : Springer Verlag, Heidelberg – Berlin, New York, 2013.
3. Vega C. A. Standard Potential of Ag–AgCl Electrode in 25, 50 % 2-propanol-water Solvents from 5 to 50° C / C. A. Vega, B. Pirer, C. Torres // *J. Chem. Eng. Data.* – 1984. – V. 29, N 2. – P. 129–132.
4. Harned H. S. The Molal Electrode Potential of the Silver-Silver Chloride Electrode in Methyl Alcohol-Water Mixtures. / H. S. Harned, H. C. Thomas // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1935. – V. 57, N 9. – P. 1666–1668.
5. Das B. K. Thermodynamic studies with silver-silver thiocyanate electrodes: transfer of (H^+ , SCN^-) from aqueous to dioxane-water solutions / B. K. Das, P. K. Das // *Electrochim. Acta.* – 1981. – V. 26, N 7. – P. 873–875.
6. Das B. K. Thermodynamics of Hydrobromic Acid in Dioxane + Water Mixtures from Electromotive Force Measurements at Different Temperatures / B. K. Das, P. K. Das // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1978. P. I. – V. 74, N 1, – P. 22–30.
7. Oiwa I. T. Thermodynamic Studies of Hydrochloric Acid in Organic Solvent-Water Mixtures. Part. 1. The Thermodynamic Properties / I. T. Oiwa // *Sci. Report Tohoku Univ. Ser. I.* – 1957. – V. 41, – P. 47–82.
8. Roy R. N. Thermodynamics of Hydrobromic Acid in Water 50 mass per cent Methanol from e.m.f. Measurements at 278.15 to 333.15 K. / R. N. Roy, R. A. Robinson, R. G. Bates // *J. Chem. Thermodynamic.* – 1973. – V. 5, N 3. – P. 268–277.
9. Lal S. C. Standard Potential of Silver-Silver Thiocyanide Electrode & Relative Thermodynamic Functions. / S. C. Lal, B. Prasad. // *Indian J. Chem.* – 1975. – V. 13, N 4, – P. 372–374.

10. Feakins D. E.m.f. Measurements in Acetone – Water Mixtures: the Cell H_2 (Pt) | HCl | AgCl–Ag / D. Feakins, C. M. French // J. Chem. Soc. – 1956. – P. 3168–3172.

11. Hetzer H. B. Thermodynamic of Aqueous Solutions of Hydroiodic Acid from Electromotive Force Measurements of Hydrogen – Silver Iodide Cells / H. B. Hetzer, R. A. Robinson, R. G. Bates // J. Phys. Chem. – 1964. – V. 68, – P. 1939–1933.

12. Hetzer H. B. Standard Electromotive Force of the Cell H_2 | HBr (m) | AgBr, Ag from 0 to 50 °C / H. B. Hetzer, R. A. Robinson, R. G. Bates // J. Phys. Chem. 1962. – V. 66, N 8. – P. 1423–1426.

13. Vega C. A. Standard Potential of the AgCl/Ag Electrode and the Second Dissociation Constant of Phosphoric Acid in 20, 50 and 80 Mass % 2-methoxyethanol + Water from –10 to +37 °C / C. A. Vega, M. Barreto. // J. Chem. Eng. Data. – 1991. – V. 36, – P. 198–202.

14. Vega C. A. Standard Potential of the Ag/AgCl Electrode in 50 wt % 2-methoxyethanol-water Solvent from 5 to 45 °C / C. A. Vega, S. Delgado. // J. Chem. Eng. Data. – 1986. – V. 31, – P. 74–76.

15. Rao V. S. Standard Potentials of the Silver–Silver Bromide Electrode in Diethylene Glycol-Water Mixtures at Different Temperatures and the Related Thermodynamic Quantities / V. S. Rao, C. Kalidas // J. Chem. Eng. Data. – 1976. – V. 21, N 3. – P. 314–317.

16. Izutsu K. Liquid Junction Potentials between Electrolyte Solutions in Different Solvents / K. Izutsu. // Analytical Sciences. (The Japan Society of Analytical Chemistry). – 2011. – V. 27, – P. 685–694.

17. Рубцов В. И. Единый метрологический подход к определению стандартных Э.Д.С. гальванических элементов / В. И. Рубцов. // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, N 7. – С. 906–908.

18. Александров В. В. Преципитатный способ изготовления электродов на основе труднорастворимых соединений серебра. / В. В. Александров, В. И. Рубцов, Е. Н. Цурко, А. М. Конопляная. // Химическая Промышленность (н-технич. реферат. сборник). – Черкаскы НИИТЭХим. – 1993. В. 1, – С. 32.