

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИКО-ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА ФІЗКОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

**А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова**



**ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ У ФАРМАЦІЇ**

Навчальний посібник для студентів  
спеціальності «Фармація, промислова фармація»

Запоріжжя

2023

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ МЕДИКО-ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА ФІЗКОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

**А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова**

## **ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ У ФАРМАЦІЇ**

Навчальний посібник для студентів  
спеціальності «Фармація, промислова фармація»

Запоріжжя

2023

УДК 544(075.8)  
К20

*Затверджено на засіданні Центральної методичної Ради ЗДМФУ та  
рекомендовано для використання в освітньому процесі  
(протокол № \_\_\_\_ від « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023 р.)*

**Автори:**

*А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова*

**Рецензенти:**

*Б. С. Бурлака* – доцент кафедри технології ліків Запорізького державного медико-фармацевтичного університету, д-р фарм. наук, доцент;

*Р. О. Щербіна* - доцент кафедри природничих дисциплін для іноземних студентів та токсикологічної хімії Запорізького державного медико-фармацевтичного університету, д-р фарм. наук, доцент.

**Каплаушенко А. Г.**

К20

Електродні процеси та їх застосування у фармації : навчальний посібник для студентів спеціальності «Фармація, промислова фармація / А. Г. Каплаушенко, Ю. Г. Самелюк, Ю. С. Фролова. – Запоріжжя : [ЗДМФУ], 2023. - 76 с.

Навчальний посібник складено відповідно до програми з фізичної та колоїдної хімії для студентів закладів вищої освіти МОЗ України III-IV рівнів акредитації для спеціальності 226 «Фармація, промислова фармація». Навчальний посібник побудовано за загальними темами фізичної хімії.

Рекомендовано для використання при вивченні дисципліни, підготовці студентів денної та заочної форми навчання, лекцій, практичних занять з фізичної хімії.

**УДК 544(075.8)**

## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	5
ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.....	8
СИЛЬНІ ЕЛЕКТРОЛІТИ.....	11
МОДЕЛЬ ІОННОЇ АТМОСФЕРИ ЗА ДЕБАЄМ-ХЮККЕЛЕМ.....	13
ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕНЕСЕННЯ ЕЛЕКТРИКИ ПРОВІДНИКАМИ ДРУГОГО РОДУ ...	15
ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ НЕВОДНИХ РОЗСИНІВ.....	21
ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ ТА ПОТЕНЦІАЛИ.....	23
ДИФУЗНИЙ ПОТЕНЦІАЛ .....	25
МЕМБРАННИЙ ПОТЕНЦІАЛ.....	26
КЛАСИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОДІВ .....	26
ВОДНЕВИЙ ЕЛЕКТРОД .....	28
ЕЛЕКТРОДИ ДРУГОГО РОДУ .....	29
КОНЦЕНТРАЦІЙНІ КОЛА .....	32
КОНЦЕНТРАЦІЙНІ КОЛА З ПЕРЕНОСОМ.....	33
ПРИНЦИПИ ДІЇ СКЛЯНОГО ЕЛЕКТРОДА .....	34
ОКИСНО-ВІДНОВНІ ЕЛЕКТРОДИ.....	38
ПОЛЯРОГРАФІЯ.....	39
АМПЕРМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ .....	43
ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ.....	47
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....	48
ПРИКЛАДИ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ .....	50
ПИТАННЯ ТА ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ .....	56
ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ .....	63
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА .....	74

## ПЕРЕДМОВА

Важливим розділом фізичної хімії є електрохімія. На електродних процесах базуються широко уживані у фармації електрохімічні методи аналізу, що включають використання іонообмінних або електронобмінних процесів на поверхні електроду або у приелектродному просторі. Аналітичним сигналом є електричні параметри такі як потенціал електроду, сила граничного дифузійного струму, опір, кількість електрики та ін., величини яких функціонально пов'язані зі складом і концентрацією досліджуваного розчину.

Навчальний посібник «Електродні процеси та їх застосування у фармації», що підготовлений співробітниками кафедри фізикоїдної хімії ЗДМУ, містить узагальнений теоретичний матеріал, що відповідає типовій програмі з дисципліни, а також питання для самопідготовки, контролюючі тести, приклади вирішення задач та задачі для самостійної роботи. Крім того в навчальному посібнику приведені лабораторні роботи, що виносяться на виконання під час практичних занять. Таким чином дане видання містить всі елементи теоретичного і практичного змісту, що необхідні для підготовки до практичних, семінарських занять з фізичної хімії.

Даний навчальний посібник призначений студентам фармацевтичного факультету денної форм навчання, які вивчають фізичну хімію, та навчаються за спеціальністю "Фармація, промислова фармація".

*Мета заняття:(загальна)*

- 1.) Засвоїти властивості сильних та слабких електролітів.
- 2.) Вивчити механізми виникнення потенціалів, рівняння, які їх описують.
- 3.) Опанувати електрохімічні методи аналізу, які застосовують у фармації та включені у Державну фармакопею України.

4.) Навчитись вимірювати рН розчину, концентрацію іонів розчинах потенціометричним та кондуктометричним засобами.

*Цільові завдання:*

- вивчити властивості слабких і сильних електролітів
- навчитись визначати рН розчину
- навчитись проводити розрахунки сталої дисоціації, ступеню дисоціації, електричної провідності
- вивчити основні типи електродів, електричних ланцюгів
- вивчити теоретичні основи кондуктометрії, потенціометрії, полярографії, амперометрії
- засвоїти тестові завдання з теми заняття.

*Студент повинен знати:*

- властивості сильних і слабких електролітів, теорію Дюбая-Хюккеля
- електропровідність розчинів елетролітів
- графіки залежності питомої та молярної електропровідності від концентрації розчину
- класифікацію електродів
- практичне застосування кондуктометрії, кондуктометричного титрування
- чинники, які впливають на питому та молярну електропровідності
- будову і принцип дії електродів I і II роду
- будову і принцип дії індикаторних та окисно-відновних елетродів
- класифікацію гальваних кіл
- рівняння Нернста, Петерса, Гендерсона

*Студент повинен вміти:*

- обчислити рН розчину електроліту
- визначати концентрацію кислоти або основи титрометричним методом
- визначати ступені і константи іонізації слабких електролітів
- визначати розчинність важкорозчинних сполук
- визначати йонний добуток води

- визначати активність, коефіцієнт активності, йонну силу розчину сильних електролітів
- працювати з рН-метром
- складати гальванічні кола для вимірювання рН розчину, електрорушійної сили кола
- потенціометрично титрувати
- полярографічно визначати концентрацію речовини
- розраховувати величину дифузійного струму та концентрацію речовини за рівнянням Ільковича
- аналізувати криві амперометричного титрування

## ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

*Електрохімія* - це розділ фізичної хімії, який висвітлює фізико-хімічні властивості йонних систем, а також процеси та явища на поверхні розподілу фаз за участю заряджених часток - електронів та йонів.

### ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІОННИХ СИСТЕМ

В електрохімії одним із реагентів є електрон, який підводять в зону реакції за допомогою електричного струму, що дозволяє створити ряд спеціальних технологій. Електрохімічні методи включено у Державну фармакопею України.

Специфічні електрохімічні методи:

1. Кондуктометрія
2. Потенціометрія
3. Амперометрія
4. Полярографія
5. Застосування іон-селективних електродів.

Ці методи включені в сучасну фармакопею, застосовують для дослідження та аналізу лікарських засобів.

Переваги електрохімічних методів аналізу та розділу порівняно з класичними хімічними методами:

вибірковість, висока чутливість, експресність, об'єктивність, можливість уніфікації та автоматизації.

Вказані методи одночасно дають якісну та кількісну оцінку лікарської речовини, а також дозволяють визначати її істинність, доброякісність і строк придатності препарата.

Усі розчини поділяються на електроліти і неелектроліти. Електролітами називаються речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм. В розчині під вплив полярних молекул розчинника електроліти повністю або частково дисоціюють на іони. За здатністю до дисоціації



розрізняють сильні і слабкі електроліти. Сильні електроліти дисоціюють в розчині на іони практично повністю. Слабкі електроліти дисоціюють в розчині лише частково.

Розподіл на сильні і слабкі умовний. Каблуков в 1890 році показав, що сильний у воді, електроліт HCl проявляє слабку провідність в аміловому спирті. Все залежить від діелектричної проникності розчинника - у води вона висока, а у амілового спирту низька.

Розрізняють наступні види електролітів: бінарні, тернарні и квартернарні.

а.) бінарні - це електроліти, які при дисоціації розпадаються на два іони. Якщо обидва іони одновалентні, як NaCl, то такий електроліт називають одно-однозарядним і позначають як 1 - 1 електроліт; якщо іони 2-х зарядні (CuSO<sub>4</sub>), то це 2 - 2 електроліт; AlPO<sub>4</sub> - називають 3 - 3 зарядний електроліт.

Бінарні електроліти симетричні.

б.) тернарні електроліти в розчині дисоціюють на три іони. До них відносяться одно - двозарядні (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і дво-однозарядні (CaCl<sub>2</sub>) електроліти. Позначають 1 - 2 і 2-1 електроліти.

в.) квартернарні - молекули яких дисоціюють на 4 іони. Відносять 1 - 3 (K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) і 3 - 1 (AlCl<sub>3</sub>) електроліти.

Тернарні і квартернарні електроліти несиметричні.

В 1805 році литовський вчений Ф.Х. Гроттус вперше вказав на те, що частки розчинених речовин складаються з позитивної та негативної частин.

Пізніше, в 1883-1887 роках першу кількісну теорію розчинів запропонував Сванте Арреніус.

Разом з блискучими досягненнями, теорії Арреніуса притаманні значні недоліки, на які вказав Д.І. Менделєєв. Він знайшов шляхи вдосконалення теорії розчинів. Погляди Менделєєва розвили вчені: Коновалов, Каблуков, Кистяковський, Писаржевський та ін.

Розглянемо сучасну теорію водних розчинів електролітів.

Вода є дуже слабким електролітом. Дисоціює на іони водню та гідроксила дуже незначно:  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$

Це амфотерний електроліт. Іон водню - протон - самостійно існувати не може. Він легко гідратується, утворюючи гідроксоній:



Далі іон гідроксонія гідратується молекулами води до утворення асоціатів загальної формули  $\text{H}_9\text{O}_4$ . Сучасна теорія являє гідратований іон водню у вигляді протона, оточеного з чотирьох боків молекулами води. Для простоти викладання будемо мати на увазі іон водню гідратованим, але позначати  $\text{H}^+$ . Рівновагу дисоціації води сильно зміщено вліво.

Константа рівноваги запишеться:

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

Концентрація іонів водню і гідроксила мала, тому можна вважати концентрацію води постійною. Перепишемо попереднє рівняння в іншій формі:  $K_{\text{води}} C_{\text{води}} = C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}$ . В лівій частині рівняння дві константи. Від їх похідної отримаємо також постійну величину, яку позначимо

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]. \text{ При } 25^\circ\text{C } K_w = 10^{-14}.$$

В чистій воді міститься однакове число іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ , тобто  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ , тому концентрація водневих іонів буде дорівнювати кореню квадратному з іонної похідної води і складатиме  $10^{-7}$ .

На практиці користуватись цією величиною незручно, тому застосовують водневий показник, який ввів у практику Зеренсен, як міру активної реакції середовища.

Водневим показником називають величину, яка численно дорівнює від'ємному десятковому логарифму активності або концентрації водневих іонів, вираженої в грам-іон на літр.

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

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

Загальна формула:

Для розведених електролітів

Для чистої води і нейтральних середовищ при 25 °С рН = 7, для кислих розчинів рН менше 7, а для лужних - більше 7 .

Про логарифмуємо рівняння для іонного добутку води і візьмемо логарифми з протилежним знаком, отримаємо : рН + рОН = 14, тобто рН і рОН - зв'язані величини. Знаючи рН, легко обчислити рОН: рОН = 14 — рН.

Величина рН - міра тільки рівноважної концентрації диссоційованих іонів водню, присутніх в розчині у вигляді іонів Н<sup>+</sup>. Це міра активної реакції середовища, активна кислотність. Існує ще потенційна і загальна кислотності.

## СИЛЬНІ ЕЛЕКТРОЛІТИ

В розчинах сильних електролітів і концентрованих розчинах електролітів будь-якої сили необхідно враховувати взаємодію між частинками. Тому, замість аналітичної концентрації, вводять поняття про активність:

$$a = cf$$

f - коефіцієнт активності, який характеризує сили взаємодії в умовах рівноваги .

Визначити активність або коефіцієнт активності окремого іона неможливо.

Можна тільки середню активність і середнє значення f, як середнє геометричне з активностей

$$a_{\pm} = \sqrt{a^{+} + a^{-}} \quad f_{\pm} = \sqrt{f^{+} + f^{-}}$$

іонів, які складають даний електроліт.

У загальному виді , якщо електроліт дисоціює на «n» іонів, то:

$$a_{\pm} = (a_{+}^{n_{+}} \cdot a_{-}^{n_{-}})^{\frac{1}{n_{+} + n_{-}}} \quad f_{\pm} = (f_{+}^{n_{+}} \cdot f_{-}^{n_{-}})^{\frac{1}{n_{+} + n_{-}}}$$

При нескінченному розведенні сили взаємодії між іонами розчиненої речовини стають малими. Активність і концентрація прагнуть до нуля, тоді коефіцієнт активності прагне до одиниці.

Константу дисоціації, яка визначається через активності, називають термодинамічною або істинною:

$$K_d = a_{+} a_{-} / a_m$$

У реакції дисоціації зміна енергії Гіббса визначається рівнянням ізотерми хімічної реакції:

$$-\Delta G_{diss.} = RT(\ln K_{diss} - \ln a_{+} a_{-} / a_m)$$

Теорія сильних електролітів враховує сукупність взаємодії кожного даного іона з усіма іншими іонами того та іншого знака.

Якщо подумки виділимо в розбавленому розчині сильного електроліту один центральний іон, наприклад, катіон, то іони протилежного знака будуть частіше спостерігатися біля нього, ніж іони з однойменним зарядом, такий статистичний розподіл іонів навколо обраного центрального іона встановлюється під впливом 2-х факторів:

1 - електростатичних сил притягання і відштовхування, які прагнуть розташувати іони впорядковано, як в кристалічній решітці.

2 - теплового руху іонів - хаотичне розташування іонів.

У результаті навколо центрального іона встановлюється деякий проміжний статистичний розподіл іонів, так звана іонна атмосфера.

При цьому близько центрального іона в середньому в часі буде деяка надлишкова щільність зарядів протилежного знака, яка в міру віддалення від центрального іона убуває і на нескінченно великій відстані прагне до нуля. Всі іони розчину рівноцінні. Кожен оточений іонною атмосферою, і в той же час кожен іон входить до складу іонної атмосфери якогось іншого іона.

## МОДЕЛЬ ІОННОЇ АТМОСФЕРИ ЗА ДЕБАЄМ-ХЮККЕЛЕМ

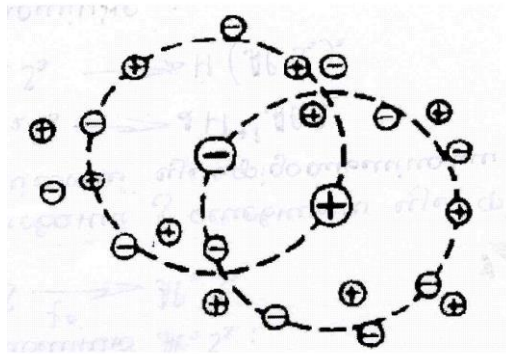


Рис. Будова іонної атмосфери сильного електроліту

Існування іонних атмосфер і є тією характерною ознакою, яка відрізняє реальні розчини від ідеальних. Додаткова енергія взаємодії іонів в реальних розчинах відображає ефект сумарної дії іонних атмосфер на центральні іони.

Щоб порівнювати між собою іонні атмосфер в різних розчинах, вводять поняття про умовний радіус іонної атмосфери:

$$\chi = \sqrt{4\pi e^2 / DK T \Sigma c_i n_i^2} \quad , \text{де:}$$

K - константа Больцмана,

e - заряд електрона,

D - діелектрична проникність розчину

n- заряд іона

Необхідно враховувати, що весь надлишковий заряд іонної атмосфери дорівнює і протилежний за знаком заряду центрального іона .

Розробляючи теорію сильних електролітів, Дебай і Хюккель зробили ряд припущень, справедливих тільки для гранично розведених розчинів :

1. іони розглядали як матеріальні точки.
2. враховували тільки кулонівську взаємодію.
3. не враховували зміну діелектричної проникності розчину в порівнянні з діелектричною проникністю розчинника.
4. електричну взаємодію розглядали як взаємодію центрального іона з іонною атмосферою.

Енергія іонної атмосфери - це функція щільності електричного заряду і потенціалу, створюваних іонною атмосферою.

Енергія іонної атмосфери дорівнює:

$$g = KT \ln f$$

Енергія зарядження центрального іона в іонній атмосфері:

$$g^* = -e^2 n^2 / 2D\chi .$$

Зіставляючи обидва рівняння отримаємо:

$$\ln f = -e^2 n^2 / 2DKT\chi .$$

Вивчаючи залежність коефіцієнтів активності від складу розчину, Льюїс і його співробітник Рендалл, встановили ряд емпіричних закономірностей. В області низьких концентрацій величина коефіцієнта активності  $f$  визначається валентністю іонів, що утворюються, і не залежить від інших властивостей. Автори ввели поняття іонної сили розчинів.

Іонна сила розчину визначається як напівсумма пойдних концентрацій іонів на квадрати їх зарядів:

$$J = \frac{1}{2} \sum C_i n_i^2$$

Якщо всі незалежні від концентрації величини об'єднати в загальну константу « $h$ », то отримаємо правило іонної сили розчину Льюїса:

Коефіцієнт активності даного електроліту в розчині залежить тільки від іонної сили розчину і за її однакового значенні зберігає постійне значення незалежно від виду інших електролітів, присутніх у розчині.

$$\ln f_{\pm} = -h\sqrt{J}$$

Це правило справедливе тільки при значеннях іонної сили розчину, менше 0,02 .

При 25 С для 1-1 електроліту справедливе перше наближення теорії Дебая - Хюккеля:

$$\ln f_{\pm} = -0,51\sqrt{C} \quad , \text{де}$$

$C$  — молярна концентрація, так як електроліт 1-1 зарядний, то іонна сила розчину - дорівнює концентрації.

Це граничний закон Дебая-Хюккеля. Він справедливий лише для розбавлених розчинів з іонами низької валентності (1-1 зарядні бінарні розчини).

Перша спроба удосконалити теорію Дебая-Хюккеля і розширити область її застосування була зроблена самими авторами. Вони врахували розміри іонів, наділивши їх середнім діаметром «d»; некулонівські сили взаємодії, що перешкоджають зближенню іонів протилежного знака на відстань, обумовлену природою електроліту. Ввели теоретичний коефіцієнт  $b$ , який для водних розчинів дорівнює  $3,3 \cdot 10^7$  і отримали друге наближення теорії Дебая - Хюккеля:

$$\ln f_{\pm} = -e^2 n^2 / 2DKT * \chi / 1 + d\chi; \quad \ln f = -h\sqrt{J} / 1 + db\sqrt{J}$$

Величина  $\chi$  залежить від всіх іонів в розчині, тому що вони беруть участь у формуванні іонної атмосфери.

Значення теорії сильних електролітів Дебая-Хюккеля в тому, що вони розробили формули розрахунку коефіцієнта активності за такими параметрами, які можна практично виміряти.

## ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕНЕСЕННЯ ЕЛЕКТРИКИ ПРОВІДНИКАМИ ДРУГОГО РОДУ

Провідники II-го роду - це речовини, в яких струм переноситься іонами.

Відносять:

Тверді солі, розчини електролітів, розплави.

П'ять особливостей перенесення електрики провідниками другого роду:

1. У розчинах і розплавах електролітів струм переносять катіони і аніони.
2. У розчині існує тяжіння і зіштовхування між іонами.

3. Кожен іон сольватований або гідратований. Це позначається на швидкості руху іонів.

Іони, що мають однаковий заряд, зі збільшенням розмірів атомів зменшують ступінь гідратації тому, що зменшується щільність заряду. Це веде до зростання рухливості.

З підвищенням температури гідратація зменшується і швидкість іонів зростає.

Багатозарядні іони більш гідратовані і рухаються повільніше. Найшвидші іони  $H^+$  і  $OH^-$ , тому що естафетний механізм.

4. Кожен іон утворює іонну атмосферу, яка гальмує рух «центрального іона».

5. У нескінченно розбавленому розчині катіони і аніони зникаюче мало впливають один на одного і переносять електрику незалежно.

Позначимо швидкість катіона « $U$ », швидкість аніону « $V$ ». При нескінченному розведенні відповідно  $U_{\infty}$  і  $V_{\infty}$ .

Кількість електрики, яка переноситься катіонами і аніонами неоднакова (див.рис. 1)

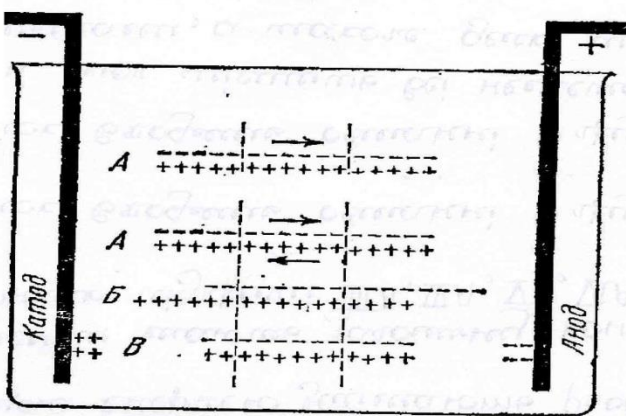


Рис. 1. Схема для визначення чисел переносу.

Частка електрики, що переноситься одним сортом іонів називається числом переносу.

Позначається  $n_a$  і  $n_k$ .



$$n_k = \frac{U}{U + V}$$

$$n_a = \frac{V}{U + V}$$

$$n_k + n_a = 1$$

Рухливість іона:

$$l_a = F \cdot V$$

$$l_k = F \cdot U$$

Сума швидкостей катіонів та аніонів зумовлює електропровідність .

Електропровідність - це здатність речовини проводити електричний струм під дією зовнішнього електричного поля.

L - Величина , зворотна опору провідника .:

$$L = \frac{1}{2} \text{om}^{-1}$$

Опір провідників першого роду, тобто металів, визначається за формулою:

$$R = \rho \frac{l}{s}$$

Для провідників другого роду

- електролітів - геометричні розміри l/s замінюють К посудини, тоді :

$$R = \rho K_{\text{посудини}} \quad (24a)$$

Величина, зворотна питомому опору, називається питомою електропровідністю:

$$\acute{\alpha} = 1 / \rho, \text{ розмірність } \text{om}^{-1}\text{m}^{-1} \text{ або } \text{Si}/\text{m}^{-1}$$

Це її фізичний зміст.

**Питомою електропровідністю** називається електропровідність  $1\text{m}^3$  електроліту, або електропровідність електроліту, укладеного між електродами площею  $1\text{m}^2$ , які знаходяться на відстані 1 м.

$\acute{\alpha}$  залежить від концентрації, температури,  $\alpha$ , рухливості іонів:

$$\acute{\alpha} = (U + V) \cdot F \cdot C \cdot \alpha \quad (25)$$

Залежність  $\acute{\alpha}$  від концентрації для сильних і слабких електролітів наведено на малюнку:

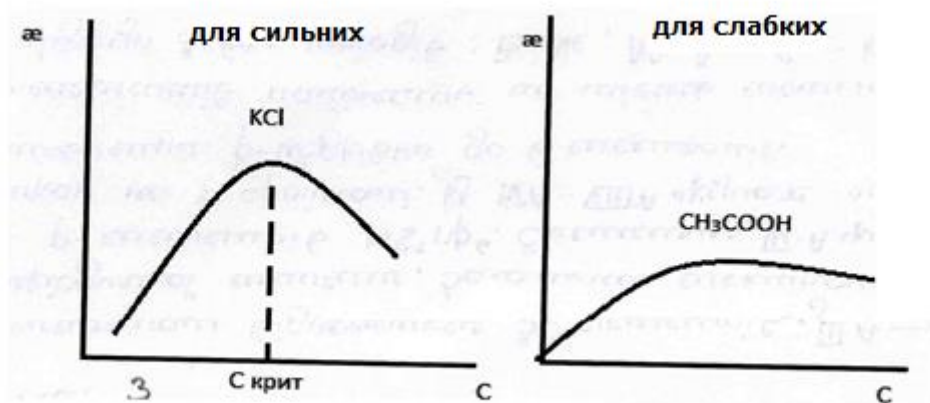


Рис. 2. Залежність питомої електропровідності від концентрації для сильних і слабких електролітів

Для сильних електролітів: на початку при підвищенні концентрації зростає кількість частинок, що приносять електрику, питома електропровідність зростає. Після певного значення концентрації - сили електростатичного притягання зростають. Це уповільнює швидкість іонів, не зменшується.

Для слабких електролітів менш різько виражений максимум. Зменшення не пояснюється зменшенням і зростанням концентрації.

При підвищенні температури на  $1^{\circ}\text{C}$  питома електропровідність зростає в середньому на 1-2 %, тому що зменшується в'язкість розчинника .

Через те, що  $\kappa$  залежить від концентрації, то це незручна величина для порівняння провідностей різних речовин.

Тому ввели поняття «**еквівалентна електропровідність**» - яка дорівнює електричній провідності об'єму електроліту, що містить 1 моль/екв розчиненої речовини і перебуває між двома паралельними електродами, розташованими на відстані 1 м один від одного.

$$\lambda V = \kappa \cdot V \quad (26)$$

$V$ - розведення - число кубометрів розчину, що містить 1 моль/екв електроліту; це величина зворотна концентрації:

$V = 1/C$ , де  $C$  - концентрація електроліту в моль/м<sup>3</sup>, якщо в моль / л, то:

$$\lambda V = \kappa \cdot 10^3/c \quad (27)$$

Еквівалентна електропровідність для сильних електролітів залежить від електростатичної, тобто міжмолекулярної взаємодії.

Залежність еквівалентної електропровідності від концентрації наведено на рис.

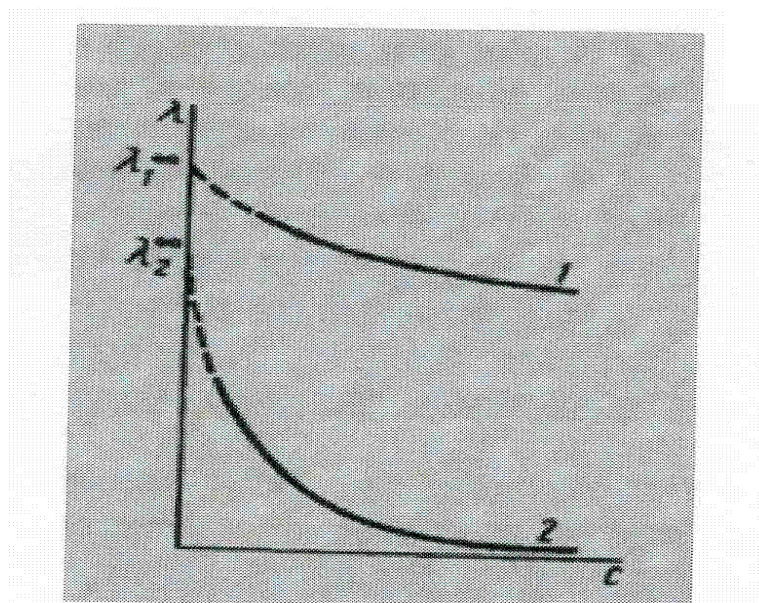


Рис. 3. Залежність еквівалентної електропровідності від концентрації для сильних (1) і слабких (2) електролітів.

Для слабких електролітів  $\lambda V$  залежить від ступеню дисоціації ( $\alpha$ ), а  $\alpha$  залежить від концентрації, тому при зростанні концентрації еквівалентна електропровідність різко зменшується.

Особливості неводних розчинників:

1. Електрична провідність неводних розчинів значно нижче, тому що діелектрична проникність «Д» менше. (Д Н<sub>2</sub>О = 78,3 при 25 °С, а у піридину Д = 12,3)
2. Чим менше діелектрична проникність, тим менше ступінь дисоціації, тим менше іонів і менше провідність.
3. Збільшена в'язкість  $\eta$  (зазвичай у органічних речовин  $\eta$  більше, ніж у води). Це знижує рухливість іонів.

4. Писаржевський показав, що  $\lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty} = \text{const}$ , тобто чим більше в'язкість, тим менше  $\lambda_{\infty}$ .

Залежність від розведення буде зворотною (див. мал.)

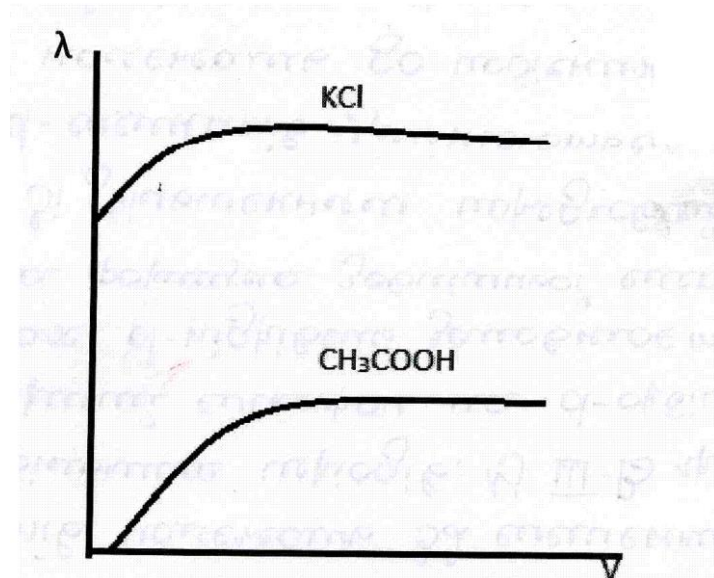


Рис 4. Залежність еквівалентної електропровідності від розведення для сильного (KCl) і слабого (CH<sub>3</sub>COOH) електролітів.

Якщо в (26) поставити (25), то отримаємо:

$$\lambda V = (U+V) \cdot F \cdot \alpha \quad (28)$$

тобто не залежить від концентрації.

У граничному розведенні сильні і слабкі електроліти поведуться однаково.

Кольрауш зробив серію дослідів, і довів, що :

$$\lambda_{\infty} = (U + V) \cdot F = l_k + l_a \quad (29)$$

Рівняння (29) справедливе для всіх електролітів і виражає

Закон Кольрауша:

При нескінченному розведенні електропровідність складається незалежних один від одного рухливостей катіона і аніона .

## ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ НЕВОДНИХ РОЗСИНІВ

У практичній діяльності провізора часто стикається з неводними розчинами. Неводні розчини електролітів володіють аномальними властивостями.

І.К. Каблуков встановив, що в наведених розчинниках не завжди зростання розведення збільшує еквівалентну електропровідність.

Коновалов у своїх роботах розвинув теорію Менделєєва про те, що при розчиненні речовина активно реагує з розчинником. Залежно від природи речовин можуть утворюватися нові хімічні сполуки (він їх назвав «сольвоелектролітами»), а можуть просто сольвати або комплексні сполуки.

Для неводних розчинників з високим значенням діелектричної постійної «Д» істотних змін в еквівалентній електропровідності не спостерігається.

Розчини з низьким значенням «Д» на кривій  $\lambda V = f(C)$  з'являються екстремуми.

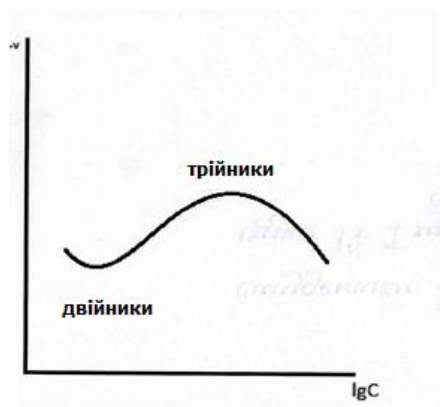


Рис. 5. Напівлогіфічна залежність еквівалентної електропровідності від концентрації

Пізніше В.К. Семенченко показав, що в розчинах з низькою «Д» і середніх концентраціях можливе утворення іонних пар або іонних двійників типу  $K^+A^+$ . Вони менш міцні, ніж недиссоційовані молекули, тому що утворені в результаті кулонівської дії між катіонами і аніонами.

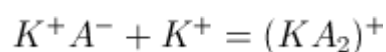
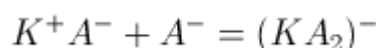
Механізм дії природи розчинника на еквівалентну електропровідність пояснюється природою зв'язків, тобто будовою:

1. Якщо речовина в «чистому» вигляді має кристалічну решітку, побудовану з окремих іонів, то недиссоційованих молекул не буде. Ці речовини називають іонофорами. У воді це будуть сильні електроліти, а в наведених розчинниках з низьким «Д» превалює асоціація з утворенням іонних двійників:

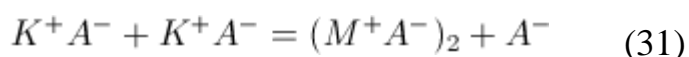
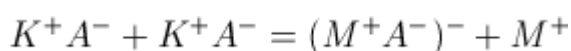
$K^+ + Cl^- = KCl$  - рівновага зміститься вправо, електропровідність зменшиться

2. Друга група речовин - це іоногени, слабкі електроліти (напр.  $CH_3COOH$ ). Погано проводять електричний струм.

3. У концентрованих розчинах можливе утворення трійників, в них заряди не знищуються.



Можлива асоціація 2-х іонних пар з подальшою іонізацією:



При збільшенні концентрації рівновага зміститься у бік недиссоційованих молекул. Це знижує  $\lambda$  (пояснюється мінімумом на графіку).

У міру подальшого зростання концентрації стає можливим утворення трійників за реакціями (20) і  $\lambda$  зростає. Ю.Фіалков показав, що максимум з'являється на графіку, якщо відношення в'язкості електроліту до в'язкості розчинника перевищує критичну величину.

При заданій температурі і тиску електропровідність наведених розчинів визначається:

1. Природою хімічних зв'язків розчинної речовини і розчинника.
2. Характером взаємодії речовини і розчинника.

3. В'язкістю розчину.

4. Диелектричною постійною «Д» розчинника.

Пункти 3 і 4 особливо важливі для індиферентних розчинів.

## ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ ТА ПОТЕНЦІАЛИ

В електрохімії реакції протікають за рахунок підведеної зовні електричної енергії, або, навпаки, є джерелом добутку електроенергії.

Електрохімічні реакції відрізняються від хімічних термодінамічно і кінетично, тому що перебігають на поверхні розподілу фаз і пов'язані з переносом електричних зарядів крізь границю у вигляді розподілених процесів окислення і відновлення. Це гетерогенні реакції.

Пристрій, в якому хімічна енергія окисно-відновного процесу перетворюється в електричну, називають гальванічним елементом.

У гальванічному елементі – негативний електрод – анод – це електрод, який віддає електрони. Електрод, який приймає електрони із зовнішнього кола, називають позитивним – катодом. Частина електроліта, яка оточує анод, називають анолітом, а частина електроліта, яка оточує катод, називається католітом.

За механізмом виникнення потенціали розподіляють на: контактні, електродні, дифузійні, мембранні, окисно-відновні та біопотенціали.

Контактний потенціал у 1800 році встановив Вольта. Цей потенціал виникає на межі двох металів різної природи за рахунок різниці роботи виходу електрона. Роботою виходу електрона називають роботу, яку необхідно затратити для того, щоб вирвати електрон з кристалічної решітки металу. Чим менша ця робота, тим більший позитивний заряд з'явиться на поверхні металу.

Електродний потенціал виникає при зануренні металевої пластинки у розчин електроліту. Простіший випадок, коли метал занурюють у розчин

власної солі. Наприклад, метал – цинк, а розчин електроліту – сульфат цинку. Під дією води сильний електроліт  $ZnSO_4$  повністю дисоціює на йони:



Кожний йон гідратован. Кристалічна решітка металу складається з позитивно заряджених йонів, які знаходяться у вузлах решітки та електронного газу, утвореного електронами, що рухаються навколо усіх йонів. Негативно заряджені сульфат-йони відокремлюють від поверхні металу йони цинку, які перейдуть у розчин. На металевій поверхні залишається надлишок електронів. Металева пластинка заряджається негативно. Позитивно заряджені йони під дією електростатичного притягання залишаються безпосередньо біля поверхні металевої пластинки і утворюють подвійний електричний шар.

Між металевою пластинкою і розчином виникає стрибок потенціалу, який називають електродним потенціалом. Гідратовані йони металу з солі мають змогу переходити з водної фази до металевої, якщо залишить свою гідратну оболонку. Енергія, яку необхідно затратити для переходу йона металу у розчин, визначається роботою виходу йона.

Електростатичне притягання йонів, які перейшли у розчин і протилежно зарядженою поверхнею металу, обмежує подальший перебіг процесу. Це призведе до встановлення рівноважного стану. Тому кожному металу у певній концентрації розчину його солі відповідає певне значення потенціалу.

Положення рівноваги залежить від співвідношення енергій – роботи виходу йона з металу та енергії гідротації. Це співвідношення обумовлює знак заряду потенціалу (негативний або позитивний). Так, якщо робота виходу йона мала, то поверхня металу заряджається негативно. Якщо метал не здатен розчинятися, то, навпаки, на його поверхні накопичуються позитивні йони з розчину солі. Металева пластинка заряджається позитивно.

Тепловий рух також не дає змоги підвищувати концентрацію йонів біля електроду. Утворюється дифузний шар. Таким чином, подвійний електричний шар складається з щільної та дифузної часток.



Величину електродного потенціалу розраховують за формулою Нернста:

$$e = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(\text{Me}^{n+}),$$

де :  $e$  – величина електродного потенціалу при даній температурі і концентрації ( активності);  $e^0$  - стандартний електродний потенціал;  $T$  - температура;  $n$  - кількість електронів, що втрачає атом металу;  $F$  - стала Фарадея.

Величина електродного потенціалу залежить від: міцності зв'язку в металі, природи металу, енергії гідратації, від природі розчинника, концентрації солі, температури, характеру взаємодії часток подвійного електричного шару. Здатність виділяти йони у розчин для кожного металу специфічна. Немає двох металів з однаковою такою здатністю, тому потенціали різних металів – різні. Одиниця вимірювання електродного потенціалу – вольт (В).

Фізична суть стандартного електродного потенціалу – це електродний потенціал, який виникає при зануренні металевої пластини в розчин, в якому активність, або концентрація, йонів металу дорівнює 1 кмоль/м<sup>3</sup>.

Значення стандартних електродних потенціалів надають в таблицях.

## ДИФУЗНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

*Дифузний потенціал* виникає на межі двох однакових розчинів електролітів різної концентрації за рахунок різної рухомості катіона і аніона при русі їх з електроліту з більшою до електроліту з меншою концентрацією.

**Дифузний** – це нерівноважний потенціал. По таблиці рухомості йонів визначають знак заряду потенціалу: якщо рухомість аніона більше рухомості катіона, то більш розбавлений розчин заряджається негативно. Дифузний потенціал тим більше, чим більше різниця концентрацій розчинів електролітів і більш різниця рухомості катіона і аніона. Значення дифузного потенціалу визначають за рівнянням Гендерсона:

$E_{\text{диф}} = (U - V/U + V)RT/F \ln a_1/a_2$ , де  $U$  і  $V$  - рухомості катіона і аніона;  $a_2$  і  $a_1$  – активність електролітів.

Якщо рухомість катіона буде дорівнювати рухомості аніона, то дифузний потенціал зменшиться до нуля.

## МЕМБРАННИЙ ПЕНЕНЦІАЛ

Якщо між двома розчинами електролітів помістити напівпроникну мембрану, яка вибірково пропускає катіони і затримує аніони, то по обидві сторони мембрани будуть накопичуватись іони протилежного знаку. Цей процес обмежується електростатичним тяжінням катіонів до аніонів, що залишилися по інший бік мембрани. Коли встановиться рівновага - виникне мембранний потенціал.

Потенціали, що виникають у клітинах рослинних та тваринних організмів, за рахунок різниці концентрацій іонів по обидві сторони мембрани живої клітини, називають біопотенціалами або вівіпотенціалами.

Для обчислення значень біопотенціалів використовують рівняння Гольдмана, яке враховує активність іонів всередині та зовні клітини, а також коефіцієнти проникності мембрани для відповідних іонів ( катіонів, або аніонів ).

## КЛАСИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОДІВ

Усі електроди поділяють на: електроди без електрохімічної реакції та електроди з електрохімічною реакцією, які в свою чергу ділять на: електроди без участі металу електрода ( газові та окисно-відновні ) і електроди за участю металу електрода ( першого, другого та третього роду).

**ЕЛЕКТРОДИ ПЕРШОГО РОДУ** – це метал або неметал, занурений у розчин, який містить його йони, тобто це електрод, оборотний відносно одного сорту йонів – катіону або аніону.

Відносно катіонів зворотні: цинковий, мідний, водневий та ін.

Відносно аніонів зворотні: кисневий, хлорний, селеновий та ін.

Конструктивно будова електродів першого роду проста. Цинковий електрод складається з цинкової пластинки, зануреної в розчин сульфату цинку. Схематично його записують так:  $Zn / ZnSO_4 0,1 \text{ н.}$  Обов'язково потрібно вказувати концентрацію розчину ( у нашому випадку – 0,1 н.). Тверді межі помічають суцільними лініями. Реакція на електроді:  $Zn - 2e = Zn^{2+}$ .

Для обчислення потенціалу використовують рівняння Нернста:

$e = e_0 + (RT/nF) \ln a(Zn^{2+})$ , де  $a(Zn^{2+})$  – активність, або концентрація іонів цинку у розчині.

Для нематалевого селенового електроду:  $Se^{2-} / Se^0$  електродна реакція має вигляд:  $Se^0 + 2e = Se^{2-}$ , а рівняння Нернста:  $e = e_0 - (RT/nF) \ln a(Se^{2-})$ . В цьому рівнянні після  $e_0$  потрібно писати « - », тому що потенціал визначаючий іон має негативний заряд.

Водневий, кисневий, хлорний електроди складають особливу групу – газових електродів.

Газові електроди складаються з провідника з інертного металу (Pt, графіт та ін.), які безперервно насичують газом, який вступає в обмін іонами з розчином, який містить іони газу. Наприклад: хлорний електрод містить молекулярний хлор (газ) і розчин 0,1 н. HCl, який при дисоціації дає іон  $Cl^-$ . Інертний метал газових електродів повинен виконувати такі функції:

- 1) Бути межею розподілу фаз
- 2) Інертним до будь яких інших процесів
- 3) Виконувати роль каталізатора
- 4) Утворювати максимально можливу поверхню розподілу між фазами.

Газові електроди чутливі до каталітичних ядів.

Всім цим вимогам найкраще відповідає платина.

## ВОДНЕВИЙ ЕЛЕКТРОД

**Водневий електрод** складається з платинірованої платинової пластинки, зануреної у розчин кислоти, яку безперервно під тиском насичують воднем .

Механізм виникнення потенціалу у водневому електроді практично не відрізняється від потенціалу металевого електроду першого роду.

Молекулярний водород адсорбує платинова пластинка, де він розпадається на атоми, з подальшим окисненням до іонів  $H^+$ . Іони водню гидратує вода.

Гідратовані йони переходять у розчин. Йони водню одночасно переходять з розчину на поверхню платини, утворюючи подвійний електричний шар, у якому виникає стрибок потенціалу. Значення потенціалу водневого електроду залежить від температури, концентрації йонів водню у розчині, тиску молекулярного водню на поверхні електрода.

Схематично:  $Pt, H_2^0 / H^+$ . Електродна реакція:  $2 H^+ + 2e = H_2^0$ . Тоді рівняння Нернста для будь якої концентрації розчину буде мати вигляд:

$$e = e_0 + (RT/nF) \ln (C^2 H^+ / P H_2^0), \text{ де}$$

$P H_2^0$  - тиск газоподібного водню.

Якщо перейти до стандартних умов: температура 298 К; активність, або концентрація іонів водню дорівнює 1 моль/л, тиск – 101,3 кПа, то буде стандартний електрод і стандартний потенціал. Умовно прийняли стандартний електродний потенціал водневого електроду за нуль. Тоді остаточно одержимо:  $e = (RT/nF) \ln (C^2 H^+)$ . Враховуючи, що  $\ln = 2,3 \lg$ , негативний логарифм концентрації водневих іонів дорівнює рН, маємо:

$e = - 0,059 \text{ рН}$ . Таким чином, потенціал водневого електроду характеризує кислотність розчину.

Електроди, потенціал яких залежить від рН розчину, називають індикаторними електродами.

Відносно стандартного водневого електродного потенціалу, виміряли стандартні потенціали всіх електродів і занесли до таблиці 1.

## ЕЛЕКТРОДИ ДРУГОГО РОДУ

Електроди другого роду складаються з металу, покритого шаром важкорозчинної солі цього металу і зануреного в розчин добре розчинної солі, яка містить той же аніон, що і важкорозчинна сполука.

У фармацевтичній практиці частіше застосовують хлоросрібний та каломельний електроди. Вони мають однаковий механізм виникнення потенціалу. Електроди другого роду оборотні відносно двох іонів - катіона і аніона. Потенціал виникає на поверхні стикання металу та його солі. Щоб лімітує значення потенціалу таких електродів розглянемо на прикладі хлоросрібного електроду.

Таблиця 1.

### Стандартні електродні потенціали

Електрод	Електродна реакція	$E^0_{298}$ , В
Електроди першого роду		
$K^+, K$	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	-
	2.92	
	$Na^+, Na$ $Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	- 2.71
	$Mg^{2+}, Mg$ $Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	- 2.37
	$Al^{3+}, Al$ $Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	- 1.66
	$Fe^{2+}, Fe$ $Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	- 0.44
	$Pb^{2+}, Pb$ $Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	- 0.13
$2H_3O^+, H_2, (Pt)$	$2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 + H_2O$	- 0.00
	$Cu^{2+}, Cu$ $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	- 0.34
	$Ag^+, Ag$ $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	- 0.80
	$Au^{3+}, Au$ $Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	- 1.50

Електроди другого роду		
Ag, AgCl, KCl (нас.)	$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0.22
Hg, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , KCl (нас.)	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{Cl}^-$	+ 0.25

Хлоросрібний електрод складається із срібної дротинки з нанесеним на неї шаром аргентум хлориду і зануреним у розчин калію хлориду. Схема електроду: Ag/ AgCl, KCl. Розглянемо процеси, які будуть відбуватись. Калію хлорид, як сильний електроліт повністю дисоціює на йони: катіон калію і аніон хлору. Аргентум хлорид може дисоціювати за таким рівнянням:

$\text{AgCl} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ . Тоді йони срібла могли б відновитись за рахунок окислення металевого срібла. Але такі процеси не відбуваються. Дисоціація калію хлориду дає надлишок аніонів хлору в системі, а за принципом Ле-Шательє, рівновага в такому випадку зміститься в бік утворення солі. Тобто умов для дисоціації аргентум хлориду не буде і йони аргентуму не будуть окислювати металеве срібло. Потенціал визначальним буде процес:  $\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$ . Активність твердого аргентум хлориду і атомів у металевому сріблі приймають за одиницю і тоді рівняння Нернста набуде вигляд:

$$e = e_0 - (RT/nF) \ln a(\text{Cl}^-)$$
. Значення потенціалу лімітує концентрація хлорид-іонів з калію хлориду.

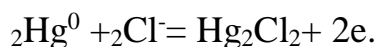
Якщо брати насичений розчин KCl, то концентрація йонів у розчині буде максимальною і постійною, тому і значення потенціалу буде сталим, тому електроди другого роду називають електродами порівняння. Відносно цих електродів вимірюють потенціали будь яких електродів. За температури 298 К потенціал хлоросрібного електроду дорівнює +222 мВ.

Аналогічно виникає потенціал у каломельному електроді.

Каломельний електрод складається з ртуті, покритої шаром каламелі – важкорозчинна сіль одновалентної ртуті (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), зверху заливають розчин калію хлориду. Схематично електрод має вид:



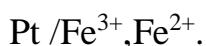
Потенціал виникає на межі металевої ртуті і каломелі, але, надлишок аніонів хлору подавляє дисоціацію каломелі. Рівновага зміститься у бік молизації. Електродна реакція:



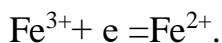
Потенціал каломельного електрода залежить лише від активності хлорид-іонів у розчині і може бути виражений рівнянням:  $e = e_0 - (RT/nF)\ln a(\text{Cl}^-)$ . За температури 298 К у насиченому розчині потенціал каломельного електрода дорівнює +246 мВ.

**ОКИСНО-ВІДНОВНІ ЕЛЕКТРОДИ**- такі електроди, метал яких не бере участі в окисно-відновній реакції (інертні метали Pt, Au, Pd), а є лише переносником електронів. Метал занурюють у розчин де присутні йони окисненої та відновленої форми однієї речовини.

Наприклад:



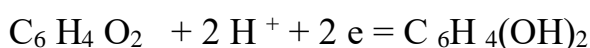
На електроді спостерігається процес:



Електрони тривалентні йони приймають від платини. На межі поділу фаз утворюється подвійний електричний шар з певним значенням потенціалу. Величина його залежить від співвідношення активностей йонів двох- та тривалентних іонів заліза. Визначають такі потенціали за рівнянням Нернста:  $e = e_0 - (RT/nF)\ln a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+})$ , або за рівнянням Петерса:  $e = e_0 + 2 \times 10^{-4}T/n (\ln a_{\text{ок}} / a_{\text{відн}})$ .

Складні окисно-відновні електроди – це системи, в яких не тільки змінюється ступінь окиснення, але і склад реагуючих частинок. Такі реакції ідуть за участю йонів водню та молекул води.

Приклад: хінгідронний електрод – складається з Pt пластинки, зануреної у розчин хінгідрону (еквімолекулярна суміш хінону та гідрохінону). Співвідношення активностей хінону та гідрохінону дорівнює одиниці. В такому випадку перебігає реакція у кислому середовищі:



Потенціалу електрода відповідає рівняння:  $e = e_0 + (RT/nF) \ln a(H^+)$ . Враховуючи, що рН – це негативний логарифм активності водневих іонів, то в результаті одержимо таке рівняння:

$e = e_0 - 2,3(RT/nF) \text{ рН}$ . Таким чином, потенціал хінгідронного електрода залежить від рН розчину, тобто відноситься до індикаторних електродів.

## КОНЦЕНТРАЦІЙНІ КОЛА

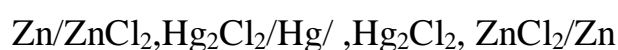
*Концентраційними* називають кола, які складаються з електродів однакової природи, занурених у розчини з різною активністю одноіменних іонів.

Електрична енергія виникає за рахунок вирівнювання концентрацій речовин в колі.

Концентраційні кола поділяють на кола без переносу та кола з переносом. Концентраційні кола без переносу бувають трьох типів:

1. Однакові електроди занурені у два розчини однакових солей цих металів, але різної концентрації і між розчинами немає стикання.

Прикладом може бути таке коло:



$a_1$

$a_2$

$a_1$  і  $a_2$  – активності розчинів солей цинку хлориду.

2. Електроди з двох сплавів або амальгам, однакових за природою, але з різними концентраціями в них активної речовини, занурених у розчин електроліта.

Матеріали електродів однакові, тому і стандартні електродні потенціали будуть мати однакове значення ( $e^0_1 = e^0_2$ ):  $E = (RT/nF) \ln a_1/a_2$

*Електрорушійна сила* (ЕРС) виникає за рахунок вирівнювання активностей металу в обох амальгамах.



3. Газові електроди, однакові за природою, але з різним тиском газу на електродах, зануреними в один розчин електроліту. ЕРС виникає за рахунок вирівнювання тиску:  $E = (RT/nF) \ln P_1/P_2$ .

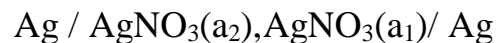
### КОНЦЕНТРАЦІЙНІ КОЛА З ПЕРЕНОСОМ

Концентраційними колами з переносом називають електроди, в яких два однакових електрода занурено в два однакових за природою, але різної концентрації розчину електроліта з безпосередньою границею дотику.

Для прикладу розглянемо таке коло: 2 срібних електрода, занурено у розчин нітрату аргентуму різної концентрації. На границі розчинів необхідно ставити пористі діафрагми, щоб зменшити перемішування розчинів.

На межі розподілу двох однакових електролітів різної концентрації виникає дифузний потенціал за рахунок різної рухомості катіона і аніона при дифузії їх з розчину з більшою до розчину з меншою концентрацією. Дифузний – це нерівноважний потенціал.

Приклад:



$a_1$  більше ніж  $a_2$ . У таблиці рухомостей іонів знаходимо, що рухомість аніону більше рухомості катіона ( $1 \text{NO}_3^- = 71 \cdot 10^4$ ;  $1 \text{Ag}^+ = 62 \cdot 10^4 \text{ см} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Більш розбавлений розчин заряджається негативно. Дифузний потенціал залежить від чисел переносу ( $n_k$  і  $n_a$ ). У нашому випадку аніон –  $\text{NO}_3^-$ , катіон –  $\text{Ag}^+$ .

Робота, витрачена на переніс катіона, дорівнює:  $A_k = (u/u+v) RT/F (\ln a_1/a_2)$ , а робота переносу аніона –  $A_{ан} = (v/u+v) RT/F (\ln a_1/a_2)$ . Сумарно робота гальванічного елемента складе:  $A_k + A_{ан} = -(u-v/u+v) RT/F (\ln a_1/a_2)$ .

Дифузний потенціал не завжди корисне явище. Тому, щоб його зменшити потрібно вводити сольові містки, заповнені калієм хлоридом та агар-агаром.

Електрохімічні методи, які застосовують у фармації.

Успішне застосування електрохімічних методів аналізу в фармації спонукало до широкого використання іонселективних електродів. Іонселективні-це електроди, чутливі тільки до одного виду іонів. Це електроди, зворотні відносно одного виду іонів, в одній і тій же степені окиснення, але знаходяться в двох фазах, розділених мембраною.

На даному етапі існують іонселективні електроди 4-х видів:

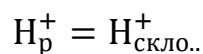
1. Скляні мембранні електроди для визначення катіонів
2. Рідкі іонообмінні електроди
3. Тверді
4. Гетерогенні мембранні електроди.

Велику роль іонселективні електроди грають в хіміко-токсикологічному аналізі, який дозволяє спостерігати за змінами складу біологічних рідин в динаміці. Їх можна застосовувати при мікроаналізі лікарських форм.

## ПРИНЦИПИ ДІЇ СКЛЯНОГО ЕЛЕКТРОДА

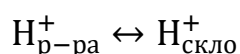
*Скляний електрод* відрізняється від вже розглянутих електродів тим, що в його електродній реакції не беруть участі електрони. Електрод представляє собою скляну трубку на кінці якої знаходиться тонкостінна кулька зроблена зі спеціального струмопровідного алюмосилікатного скла, з введеними різними катіонами  $K^+, Na^+, Li^+ \dots$  всередину налитий розчин  $0,1M HCl$  і поміщений для струмопідвода хлорсрібний електрод, потенціал якого сталий та не впливає на величину потенціалу скляного електроду. Під час занурення скляного електроду в досліджуємий розчин, в поверхневий шар мембрани інтенсивно проникають іони гідрогену, витісняючи іони основного металу, які входять в склад скла. Мембрана насичується гідрогеном. Електродна реакція зводиться до обміну іонами між двома фазами – розчином та склом. Виникаючий потенціал направлений так, що він знижує швидкість переходу іонів гідрогену в скло. За певної концентрації

іонів гідрогену в розчині встановлюється рівновага, коли буде досягнуто рівність хімічних потенціалів. Цю рівновагу можна зобразити наступним чином:



Б. П. Нікольський (1973р.) показав, що перехід  $H^+$  з однієї фази в іншу еквівалентний переміщенню одиничного заряду, тому тут  $n=1$ .

Фактично в реакції обміну беруть участь іони основного металу, які входять в склад скла. Реакція обміну відповідає константі обміну, яка залежить від складу скла і температури.



так як  $K_{\text{заг}} = 10^{-10} \div 10^{-14}$  дуже мала, активність катіонів в склі постійна, то для кислих розчинів  $a_{H^+} \gg K_{\text{заг}} \times a_{M^+}$

Скляний електрод працює як гідрогенний. Тому рівняння Нернста для скляного електрода в кислому середовищі буде мати такий вигляд:

$$l_{\text{ст}} = l_{\text{ст}}^0 + b_0 l_n a_{h^+} = l_{\text{ст}}^0 - 2,3b_0 pH$$

В сильнолужному розчині іони  $Na^+$  з основи обмінюється з іонами лужних металів з скла і скляний електрод починає працювати як іонселективний натрієвий.

$$\text{При } pH > 12 \quad l_{\text{ст}} = l_{\text{ст}}^0 + b_0 l_n a_{Na^+}$$

Скляний електрод використовують в потенціометрії.



Рис. 6. Типи потенціометрів

*Потенціометрія* - це сукупність методів дослідження і визначення різних величин, основаних на вимірюванні електрорушійних сил гальванічних елементів.

Потенціометрично можна визначити:

а) рН розчину.

Для визначення рН необхідно зібрати гальванічний елемент з електроду порівняння та індикаторного електроду. Обидва електроди опускають в розчин з невідомою концентрацією іонів (рН).

Вимірюють ЕДС гальванічного елемента.

$$e = l_{\text{сп}} - l_{\text{інд}}$$

$$l_{\text{інд}} = l_{\text{сп}} - e$$

$$l_{\text{інд}} = l_0 - 2,3b_0 \text{pH}$$

Аналізуємо:  $l_{\text{сп}} = \text{const}$ ;  $l_0$ ;  $b_0$ ;  $2,3 - \text{const}$ , при даній  $t^0 e \approx \text{pH}$

Усі постійні величини можна ввести в характеристику приладу і зразу виміряти величину рН при даній температурі.

б) Потенціометричне титрування-це метод визначення концентрації речовини по потенціометричним кривим титрування. Криві титрування отримують багаторазовим вимірюванням ЕДС ланцюга, який складається з електрода порівняння та індикаторного електрода, після кожного додавання порції титранта.

В фармації потенціометричне титрування застосовують для кількісного визначення алкалоїдів, барбітуратів, фенолів, ефірів та інших.

Якщо кислоту титрують основою, то "е" пропорційне рН при даній температурі.

Еквівалентну точку знаходять графічно. Графік строять в координатах

$$\text{pH} = f(v_{\text{титр}}).$$

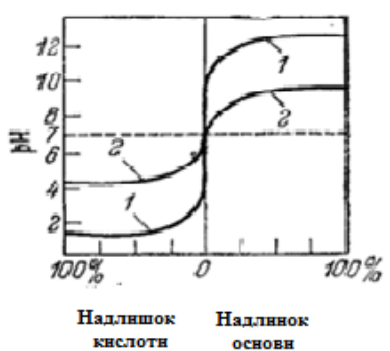
Всі кислоти відтитровані основою при рН=7.

Невідому концентрацію розраховують за формулою  $n_k v_k = n_{\text{щ}} n_{\text{щ}}$ .

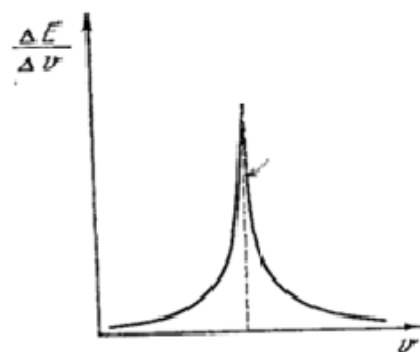
Титрування  $2^x$  і  $3^x$  основних кислот дає ступінчасту криву титрування, якщо їх  $K_{\text{дис}}$  різко змінюється.

Наприклад: хромова кислота легко віддає один іон водню, а другий атом гідрогену відєднується з  $K_{\text{дис}} = 10^{-7}$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4$  легко віддає зразу два атоми гідрогену, тому не дає такої кривої.

Для більш точного визначення еквівалентної точки будують диференціальні криві титрування. Для кожних  $2^x$  сусідніх точок беруть диференціал  $de$  по  $dv$  від  $v$  і будують диференціальну криву титрування. В такому випадку еквівалентна точка однозначна. Таку криву будують при титруванні слабких кислот або основ, так як для них еквівалентний об'єм не відповідає  $\text{pH}=7$ .



Криві потенціометричного титрування  
сильної кислоти сильною основою



Диференціальні криві  
потенціометричного титрування

Чим слабша кислота, тим більше  $\text{pH}$  зміщається в бік більшого значення  $\text{pH}$ .

в) вимірювання вільної енергії

Визначається для зворотнього гальванічного елементу, як макс. робота:

$$-\Delta G^0 = A = neF$$

г) константа рівноваги  $K_p$  визначається з формули:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

в той же час  $-\Delta G^0 = neF$  підставимо та отримаємо  $RT \ln K_p = neF$ , тоді

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

або можна ще так:

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K; \quad \ln K = \frac{E^0 nF}{RT}$$

## ОКИСНО-ВІДНОВНІ ЕЛЕКТРОДИ

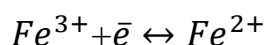
Окисно-відновними електродами називають системи, які складаються з інертного металу, зануреного в розчин, який містить окиснену та відновлену форми елемента або речовини.

Інертний метал в реакції участі не бере. Він слугує лише межею розділу фаз та джерелом електронів. Розрізняють прості та складні red-ox електроди.

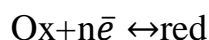
У простій red-ox системі електродна реакція полягає в зміні заряду іонів.

Наприклад: Pt занурена в розчин, який складається з хлористого ( $FeCl_2$ ) та хлорного заліза ( $FeCl_3$ ); або  $Sn^{2+}$  і  $Sn^{4+}$

Електродна реакція зводиться до зміни степені окиснення:



Позначимо окислені іони "ox", а віднов. - "red", то загальне рівняння буде таким:



Ланцюг простого red-ox електрода записується:



Петерс емпірично вивів потенціал red-ox системи:

$$e = e_0 + 2 \times 10^{-14} \frac{T}{n} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Рівняння Нернста-Петерса

red-ox потенціал залежить від відношення активності двох різних степеней окиснення. Тому, якщо метал або інший елемент має декілька степенів окиснення, то йому будуть відповідати стільки ж red-ox електродів.

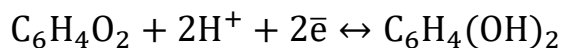
*Складні редокс-електроди* - це системи, в яких не тільки змінюється степiнь окиснення, але i склад реагуючих частинок. В реакцiях беруть участь iони гiдрогену та молекули води.

Розглянемо на прикладi хiнгiдронного електроду. (мал.22). Вiн складається з Pt пластинки, зануреної в розчин хiнгiдрона, який являє собою еквімолекулярну сумiш хiнона  $C_6H_4O_2$  та гiдрохiнона  $C_6H_4(OH)_2$ .

Вiдношення активностей = 1.

$$\frac{C_{\text{хiнон}}}{C_{\text{гiдрох}}} = \frac{a_{\text{хiнон}}}{a_{\text{гiдрох}}} = 1$$

в такому випадку реакцiя протiкає:



хiнон

гiдрохiнон

потенцiалу електроду вiдповiдає рiвняння:

$$e_{x/xr} = e_{x/xr}^0 + 2,3 \frac{RT}{2F} \lg \frac{a_x \times a_{H^+}^2}{a_{r/x}}$$

$$-\lg a_{H^+} = pH$$

$$\text{Тодi } e_{x/xr} = e_{x/xr}^0 - 2,3b_0 pH$$

$$\text{при } 25^\circ C \quad e_{x/xr}^0 = 0,699V$$

Цей електрод також вiдноситься до iндикаторних, так як його потенцiал залежить вiд рН. Його використовують для визначення рН ред-ок електродiв

## ПОЛЯРОГРАФIЯ

**Полярoграфiя** - це метод хiмiчного аналізу основа якого-кiнетичнi закономірностi електрохiмiчних реакцiй. Метод розробив в 1922 році чеський академік Ярослав Гейровський, який після третього року разом з Шикитой зконструював прилад для автоматичного проведення полярографічного аналізу, названим полярографом.

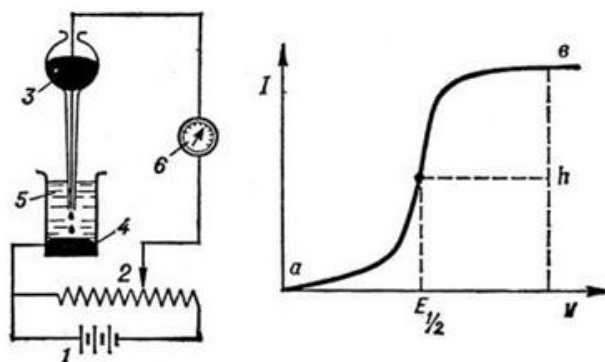


Рис. 7. Схема встановлення: подають різний потенціал і вимірюють струм.



Рис. 8. Пристрій полярографа

Це одночасно і якісний і кількісний аналіз при допомозі кривих «напруга-сила струму».

Вольт-амперні криві називаються полярограмами. За допомогою полярографічного методу зазвичай вивчають речовини, які здатні до електровідновлення, рідше-окисляються при електролізі речовини. Область концентрації аналізованих речовин становить  $10^{-2} - 10^{-4}$  моль/л. Електроліз проводять в полярографічній комірці, яка складається з колби та електродів. Мікроелектродом є ртуть, яка витікає каплями з тоненького скляного електрода (ртутний електрод, який капає), макроелектродом слугує шар ртуті на дні електролізера. Електродом порівняння беруть частіше всього



насичений каломельний електрод. Мікроелектрод функціонує в якості катода.

При подачі на електроди поступово наростаючої напруги спочатку через електролізер протікає дуже повільно дуже слабкий струм, який називається кінцевим. Він лінійно залежить від величини прикладеної напруги. Після досягнення потенціалу виділення, характерного для даної електроактивної речовини-деполяризатора, починається електроліз. Сила струму різко підвищується, при цьому середня концентрація деполяризатора у поверхні ртутного електрода, який капає зменшується, а швидкість дифузії відповідно росте.

Відрізок полярограми, який відповідає відновленню певного виду іонів називається полярографічною хвилею.

Кількісною характеристикою полярографічної хвилі є величина граничного струму відновлення іонів:

$$I_d = K \times C_{Me^{n+}}$$

граничний струм пропорціональний концентрації

Ількович вивів емпіричне рівняння:

$$I_d = 606n \times c \times D^{1/2} \times m^{2/3} \times \tau^{1/6}$$

де  $c$ -концентрація;  $n$ -валентність,  $D$ -коефіцієнт дифузії;  $m$ -маса ртуті однієї каплі;  $\tau$ -час утворення однієї каплі.

Потенціал на півхвилі  $\varphi_{1/2}$  - якісна характеристика.

Потенціали напівхвиль зіставляють з табличними даними. Величина залежить тільки від природи іонів. Гайровський та Ількович в 1935р показали, що полярографічна хвиля записується рівнянням:

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\varphi}{I_d - I}$$

При виділенні полізарядних іонів на "і- $\varphi$ " кривою спостерігається декілька хвиль.

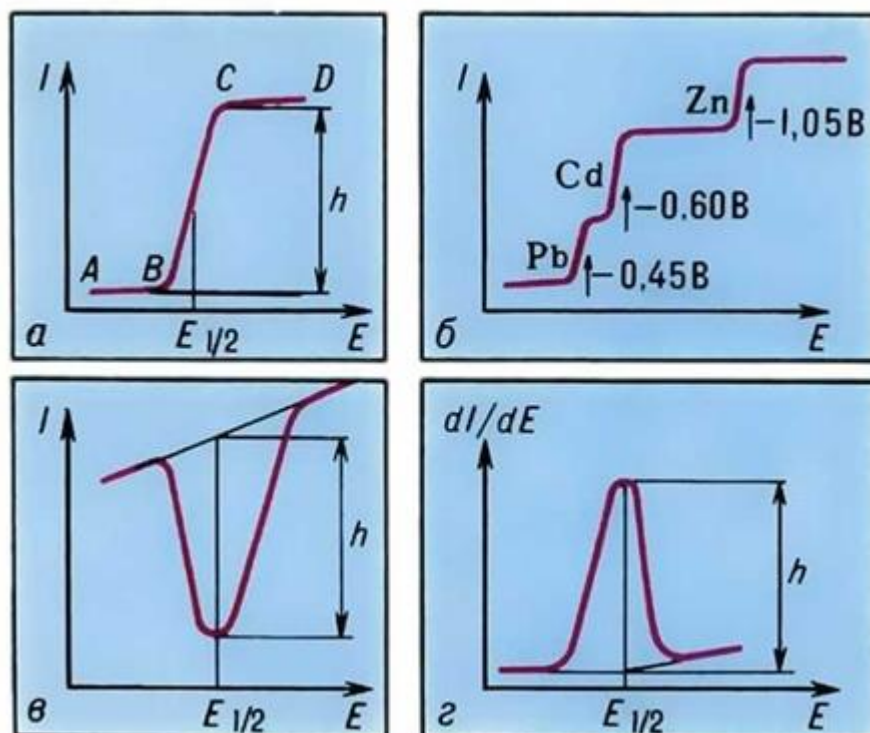


Рис. 9. Полярографічні криві

На  $\varphi_{1/2}$  впливає рН.

Приклад: для свинця:

$\varphi_{1/2} Pb^{2+}$  в нейтральному середовищі = -0.48В, у кислому = -0.62В,  
у основному = -0.84В.

Це необхідно враховувати при виділенні іонів з суміші електролітів.

#### Застосування у фармації

Полярографічно вивчають міцність комплексів, які визначають в якому вигляді в розчині присутні лікарські форми (ступінь окиснення, кінетику перетворення). В випадку серійних аналізів використовують стандартні розчини.

Кількісно та якісно визначають препарати, аналізують алкалоїди, очні краплі, препарати цинку, безводні розчини, біологічні середовища.

#### Переваги методу:

1. Чистота поверхності, так як капля постійно відновлюється
2. Широта діапазону використання

3. Висока перенапруга виділення водню на ртуті.
4. Відновлення результатів
5. Відсутня анодна поляризація
6. Не накопичуються на електроді продукти реакції

#### Недоліки методу:

Ртуть - токсична. Зараз використовують тверді, частіше Pt-електроди.

Перспективи розвитку: шляхи підвищення чутливості, точності методу, розширення можливостей, в зв'язку з створенням перемінно- струмових, імпульсних, високочастотних полярографів.

Застосування диференціального метода та впровадження електронних реєструючих осцилографів.

Це дозволило одночасно реєструвати анодні та катодні процеси.

## АМПЕРМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

*Амперметричне титрування*-це чутливий та зручний метод, який використовує просту залежність між концентрацією речовини та його полярографічним струмом. Роль індикатора грає величина  $I_d$  речовини, яку визначають. Потенціал підтримують постійним. Амперметричне титрування-одна з різновидностей полярографічного аналізу. Дати картинку.

Метод амперметричного титрування має ряд переваг перед полярографічним визначенням. На результати вимірювань не впливають: температура, характеристика капіляра, присутність кисню, в більшості випадків склад розчину, можливе застосування розчинів при низьких концентраціях (до 0.001M).

Для кількісного визначення ряду неорганічних речовин застосовані методи амперметричного титрування з ртутним, крапельним, обертовим, маючимися електродами.

Перспективним є використання в амперметричному титруванні полярографічного індикатора, який дозволяє встановити кінцеву точку

титрування по дифузному струму індикатора, який повинен реагувати з титруючою речовиною після того, коли досліджувана речовина повністю з ним прореагувало. Вказаний метод дозволяє робити титрування таких речовин і такими реагентами, які самі не дають дифузного струму. Амперметрія з аналітичної точки зору більш точний метод, ніж полярографія.

Для проведення амперметричного титрування можна застосовувати будь-які візуальні та реєструючі полярографи або установку, зібрану в лабораторії по схемі, приведеної на малюнку.

### Схема установки для амперметричного титрування

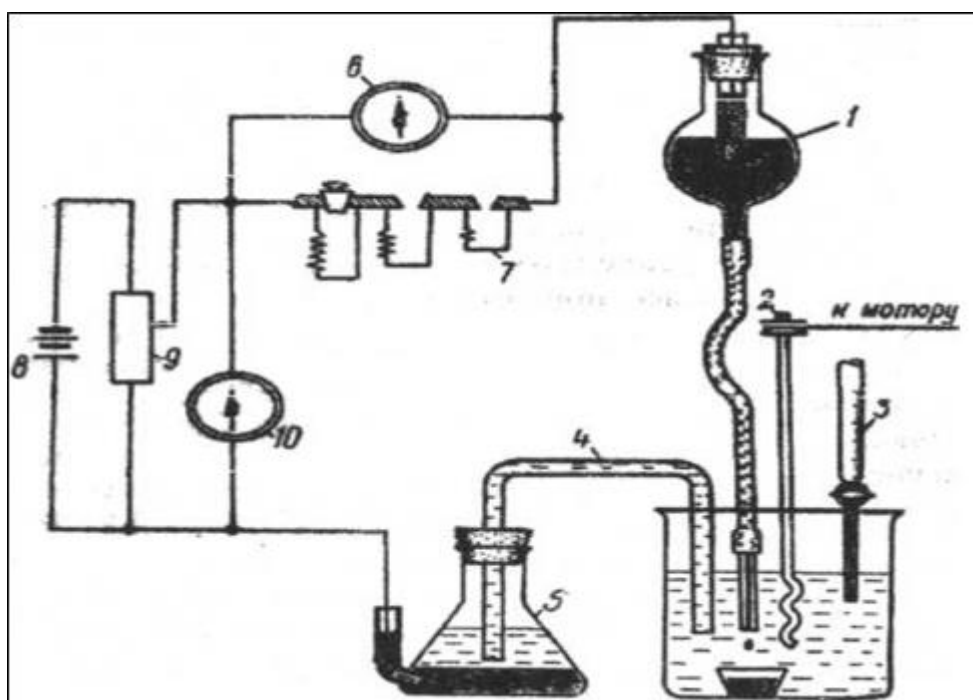


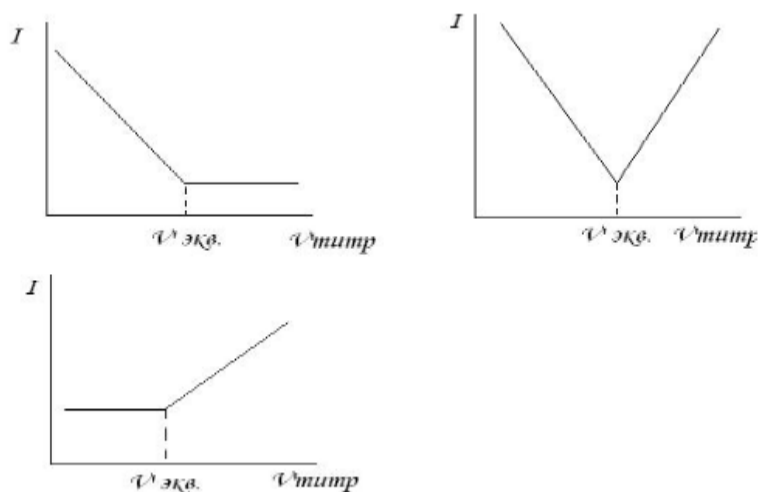
Рис. 10. Амперметричне титрування: 1-капельний ртутний електрод, 2-мішалка, 3-бюретка, 4-агар-агаровий мостик, 5-насичений каломельний електрод, 6-стрілочний гальванометр, 7-штепсельний реостат, 8-акумулятор, 9-реохорд, 10-вольтметр.

В якості електрода порівняння при амперметричному титруванні використовують електроди порівняння: каломельний, хлорсрібний, а в спеціальних випадках-срібно-йодидний, меркуро-йодидний. Для контакту досліджуваного розчину з електродом порівняння застосовують агар-агарні

мостики, наповнені насиченим розчином хлориду калію. Для виконання титрування застосовують різний посуд. Їх вибір залежить від об'єму титруємого розчину та його природи. Якщо титрування проводять при потенціалі електрода, при якому кисень не реагує з електродом, то можна використовувати звичайний хімічний стакан. Якщо кисень необхідно видалити, то застосовують спеціальні комірки, в яких передбачена можливість продувати інертний газ (азот, гідроген та ін.) через титруємі розчин. Інертний газ слугує також для перемішування розчину.

До системи добавляють титр ант малими порціями та кожен раз вимірюють силу струму. Будують криву  $I_d = f(v_T)$ . Це крива амперметричного титрування.

Типові криві можна розділити на три види:



а

а) крива відповідає випадку, коли речовина, яку визначають, активна, а реагент не дає полярографічної хвилію

б) коли і речовина, яку визначають, і титр ант полярографічно активні

в) найбільший інтерес представляють криві для поляри графічно інактивної речовини, титруємого реагентом, який дає дифузний струм, так як можна визначити речовини не піддаються звичайній полярографії.

Це ми розглянули випадки, коли амперметричне іттитрування проводили, прикладаючи напругу. Перспективним є амперметричне титрування при нульовому значенні прикладеної ЕДС. Таке титрування

застосовують, якщо потенціал індикаторного електрода позитивний по відношенню до електрода порівняння.

## ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Теорія розчинів сильних електролітів Дебая та Хюккеля. Поняття про іонну атмосферу.
2. Активність іонів і їх зв'язок з концентрацією. Коефіцієнт активності та залежність його величини від загальної концентрації електролітів в розчині.
3. Іонна сила розчинів. Правило іонної сили Г. Льюїса.
4. Термодинамічна константа дисоціації, електролітична дисоціація води. Іонний добуток води.
5. Водневий показник як міра активної реакції навколишнього середовища. Емпірична шкала активної реакції навколишнього середовища.
6. Буферні системи та розчини, механізм дії.
7. Ацетатний, фосфатний, бікарбонатний буфери.
8. Буферна ємність, фактори, які впливають на її величину.
9. Методи вимірювання рН розчинів.
10. Вимірювання опору провідників II роду.
11. Питома та еквівалентна електропровідність, зміна їх величини с розбавленням розчину.
12. Еквівалентна електропровідність при безкінечному розбавленні. Абсолютна швидкість руху і рухливість іонів. Закон Кольрауша – незалежний рух іонів.
13. Електропровідність неводних розчинів.
14. Гідратація (сольватація) іонів.
15. Кондуктометричні визначення:
  - А) кондуктометричне титрування, його застосування в фармацевтичній практиці;
  - Б) ступінь і константи іонізації слабого електроліту;
  - В) коефіцієнт електропровідності сильного електроліту;
  - Г) іонний добуток води;

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

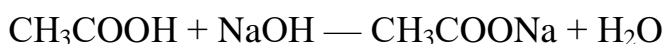
### Лабораторна робота № 1

Визначення концентрації сульфатної та оцтової кислот у суміші. Методом низькочастотного кондуктометричного титрування.

При титруванні суміші сильної та слабкої кислот на кривій кондуктометричного титрування будуть зареєстровані два зломи, перший з яких відповідає титруванню сильної кислоти:



другий — титруванню слабкої кислоти  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{pK}_a = 4,76$ ):



Реактиви

Натрію гідроксид, 0,1 моль/дм<sup>3</sup> стандартний розчин.

#### Методика виконання роботи.

20,00 см<sup>3</sup> суміші сульфатної та оцтової кислот поміщають у мірну колбу місткістю 200,00 см<sup>3</sup> і доводять об'єм розчину дистильованою водою до мітки, ретельно перемішують. Піпеткою відбирають 20,00 см<sup>3</sup> приготованого розчину, переносять у кондуктометричну комірку і титрують стандартним розчином NaOH. Титрант додають порціями по 0,50—1,00 см<sup>3</sup> при постійному перемішуванні розчину у комірці за допомогою магнітної мішалки до різкої зміни електричного опору, потім додають ще 5—6 порцій по 0,50 см<sup>3</sup> титранту.

#### Вимірювання електричного опору.

За допомогою кондуктометра вимірюють електричний опір і обчислюють електричну провідність при додаванні кожної окремої порції титранту.

#### Побудова кривої титрування.

Одержані величини електричної провідності використовують для побудови графіка.

#### Визначення концентрації сульфатної та оцтової кислот.



За різкими зломами на кривій титрування знаходять об'єм титранту, який витрачено на титрування кожної кислоти окремо. Обчислюють концентрацію сульфатної та оцтової кислот у суміші за формулами титриметричного методу аналізу.

## ПРИКЛАДИ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ

При вирішенні задач ми використовуємо довідкові значення констант дисоціації,  $K_{\text{дис}}$ ; добутоук розчинності солей, ДР; водневий показник, рН; іонний добуток води,  $K_w$ .

При розрахунку цих величин були узяті концентрації, одиницею вимірювання яких є моль/л, а не моль/м<sup>3</sup>. Тому концентрації, отримані з цих значень, слідуює, якщо це необхідно, перевести в систему СІ.

### Задача 1

Константа дисоціації оцтової кислоти дорівнює  $1,8 \cdot 10^{-5}$ . Чому дорівнює рН розчину, якщо до 1 л розчину кислоти ( $C = 1$  моль/л) додати  $8,2 \cdot 10^{-3}$  кг ацетату натрію? Вважати, що об'єм розчину не зміниться при додаванні солі.

Дано:

$$K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$V_{\text{р-ну}} = 1 \text{ л}$$

$$C_{\text{кислоти}} = 1 \text{ моль/л}$$

$$m_{\text{солі}} = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$$

рН - ?

### Розв'язання

У системі є кислота, яка диссоціює частково, і сіль, яка диссоціює без останку.



С до реакції	1	0	0
--------------	---	---	---

С при рівновазі	1-x	<u>xx</u>	
-----------------	-----	-----------	--



С до реакції	0,10	0	0
--------------	------	---	---

С після дисоціації	0	<u>0,10</u>	0,10
--------------------	---	-------------	------

$$n_{\text{солі}} = \frac{m}{M} = \frac{8,2}{82} = 0,10 \text{ моль}$$

Дана константа дисоціації є термодинамічною, тобто  $K_a$ . Без великої погрішності можна вважати  $a = c$  і  $K_a = K_c$ .

$$K_c^{disc} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

Ацетат іон,  $CH_3COO^-$  утворюється за рахунок дисоціації як кислоти так і солі, тобто  $[CH_3COO^-] = (x + 0,10)$

$$K_{disc} = \frac{(x + 0,10) \cdot x}{1 - x}$$

Оскільки електроліт є слабким, то кількість продиссоційованого електроліту,  $x$ , є незначною, і з невеликою погрішністю даною величиною можна нехтувати. Тоді:

$$K_{disc} = \frac{0,10 \cdot x}{1} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$x = 1,8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} = [H^+]$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 1,8 \cdot 10^{-4} = 3,74$$

## Задача 2

Гранична електрична провідність водного розчину  $NH_4Cl$  дорівнює  $130 \cdot 10^{-4} \frac{\text{СМ} \cdot \text{М}^2}{\text{МОЛЬ}}$ . Рухливості іонів  $OH^-$  і  $Cl^-$  відповідно дорівнюють  $174 \cdot 10^{-4}$  і  $65,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{СМ} \cdot \text{М}^2}{\text{МОЛЬ}}$ . Обчислити граничну електричну провідність  $NH_4OH$  і число перенесення іону  $NH_4^+$  в розчині  $NH_4Cl$  при нескінченному розведенні.

Дано:

$$\lambda_{NH_4Cl}^\infty = 130 \cdot 10^{-4} \frac{\text{СМ} \cdot \text{М}^2}{\text{МОЛЬ}}$$

$$\lambda_{OH^-}^\infty = 174 \cdot 10^{-4} \frac{\text{СМ} \cdot \text{М}^2}{\text{МОЛЬ}}$$

$$\lambda_{Cl^-}^\infty = 65,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{СМ} \cdot \text{М}^2}{\text{МОЛЬ}}$$

$$\lambda_{NH_4OH}^\infty - ?$$

$$t_{NH_4^+} - ?$$

## Розв'язання

Згідно закону Кольрауша:  $\lambda_{NH_4OH}^{\infty} = \lambda_{NH_4^+}^{\infty} + \lambda_{OH^-}^{\infty}$ .

Для знаходження  $\lambda_{NH_4^+}^{\infty}$  запишемо закон Кольрауша для  $NH_4Cl$ :

$$\lambda_{NH_4Cl}^{\infty} = \lambda_{NH_4^+}^{\infty} + \lambda_{Cl^-}^{\infty}.$$

$$\text{Звідки } \lambda_{NH_4^+}^{\infty} = \lambda_{NH_4Cl}^{\infty} - \lambda_{Cl^-}^{\infty} = 130 \cdot 10^{-4} - 65,4 \cdot 10^{-4} = 65 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$$

Таким чином

$$\lambda_{NH_4OH}^{\infty} = 65 \cdot 10^{-4} + 174 \cdot 10^{-4} = 239 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$$

$$t_{NH_4^+} = \frac{\lambda_{NH_4^+}^{\infty}}{\lambda_{NH_4Cl}^{\infty}} = \frac{65 \cdot 10^{-4}}{130 \cdot 10^{-4}} = 0,50.$$

### Задача 3

Визначити теплоту дисоціації оцтової кислоти, якщо питомий опір розчину кислоти ( $C = 0,01$  моль/л) при 298 К дорівнює 61,0 Ом·м, а при 288 К є рівним 83,7 Ом·м.

Дано:

$$\lambda_{H^+}^{\infty} (298 \text{ К}) = 350 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$$

$$\lambda_{CH_3COO^-}^{\infty} (298 \text{ К}) = 41 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$$

$$\lambda_{H^+}^{\infty} (288 \text{ К}) = 300 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$$

$$\lambda_{CH_3COO^-}^{\infty} (288 \text{ К}) = 31 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$$

$$\rho_{298} = 61,0 \text{ Ом} \cdot \text{м}$$

$$\rho_{288} = 83,7 \text{ Ом} \cdot \text{м}$$

$$C = 0,01 \text{ моль/л} = 0,01 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3$$

$$\Delta H_{\text{дис.}} - ?$$

### Розв'язання

Теплота реакції дисоціації кислоти визначається з рівняння ізобари Вант-Гоффа в інтегральному вигляді:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H_{\text{дис.}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{дис.}}}{R} \left( \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

Для вирішення потрібно розрахувати константи дисоціації при двох температурах, використовуючи рівняння:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}; \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty};$$

$$\lambda = \frac{\chi}{C}; \quad \chi = \frac{1}{\rho} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{\rho \cdot C}$$

$$\lambda_{298} = \frac{1}{61,0 \cdot 0,01 \cdot 10^3} = 16,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$$

$$\alpha_{298} = \frac{16,4 \cdot 10^{-4}}{350 \cdot 10^{-4} + 41 \cdot 10^{-4}} = 0,042$$

$$K_{298} = \frac{(0,042)^2 \cdot 0,01}{1 - 0,042} = 1,83 \cdot 10^{-5}$$

Аналогічно розраховуємо для 288 К:

$$\lambda_{288} = \frac{1}{83,7 \cdot 0,01 \cdot 10^3} = 11,9 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$$

$$\alpha_{288} = \frac{11,9 \cdot 10^{-4}}{300 \cdot 10^{-4} + 31 \cdot 10^{-4}} = 0,036$$

$$K_{288} = \frac{(0,036)^2 \cdot 0,01}{1 - 0,036} = 1,33 \cdot 10^{-5}$$

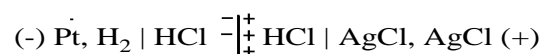
$$\ln \frac{1,83 \cdot 10^{-5}}{1,33 \cdot 10^{-5}} = -\frac{\Delta H_{\text{дис.}}}{8,31} \left( \frac{288 - 298}{288 \cdot 298} \right) \Rightarrow \Delta H_{\text{дис.}} = 22,8 \text{ кДж/моль}$$

#### Задача 4

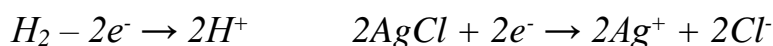
Обчислити ЕРС елемента, складеного з хлорсрібного електроду в розчині  $HCl$  ( $C = 0,01$  моль/л) і водневого електроду в розчині  $HCl$  ( $C = 0,50$  моль/л), з урахуванням дифузійного потенціалу при  $25^\circ\text{C}$

#### Розв'язання

Складаємо гальванічний ланцюг з газового електроду, і електроду другого роду. Визначаємо знаки електродів з порівняння значень  $\varphi^0$ . Записуємо реакції на електродах згідно їх знакам:



$$\varphi^0 = 0 \quad \varphi^0 = 0,222 \text{ В}$$



$$\varphi_- = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}^2 = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\pm} = 0,0257 \ln 0,38 = -0,025 \text{ В}$$

$$a_{\pm}(HCl) = \gamma_{\pm} \cdot C_2 = 0,757 \cdot 0,50 = 0,38$$

$$\varphi_+ = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\pm} = 0,222 - 0,0257 \ln 0,009 = 0,343 \text{ В}$$

$$a_{\pm}(HCl) = \gamma_{\pm} \cdot C_1 = 0,904 \cdot 0,01 = 0,009$$

$$E = \varphi_+ - \varphi_- = 0,343 - (-0,025) = 0,368 \text{ В}$$

Це значення ЕРС без урахування дифузійного потенціалу.

В даному випадку  $\varphi_{диф}$  виникає на межі двох розчинів електrolітів однакових по хімічній природі, але з різними концентраціями.

$$|\varphi_{диф}| = |t_+ - t_-| \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} = |0,821 - 0,179| \cdot 0,0257 \ln \frac{0,38}{0,009} = 0,054 \text{ В}$$

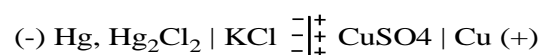
Отримана величина - значення  $\varphi_{диф}$  по модулю.

Для визначення знаку  $\varphi_{диф}$  розглянемо напрям електричного поля на межі розчинів (див.гальванічний ланцюг). Оскільки  $C_2 > C_1$ , дифузія  $HCl$  йтиме зліва направо, при цьому іони  $H^+$ , що мають велику рухливість  $\lambda_{H^+}^{\infty}$ , випереджатимуть іони  $Cl^-$ , утворюючи подвійний електричний шар (ПЕШ) на межі розчинів з позитивним правим обкладанням (див.ланцюг) і негативною лівою. Таким чином, напрям поля ПЕШ і напрям поля електродів збігається і  $\varphi_{диф} > 0$ .

$$E = \varphi_+ - \varphi_- + \varphi_{диф} = 0,368 + 0,054 = 0,422 \text{ В}$$

### Задача 5

Розрахувати дифузійний потенціал гальванічного ланцюга і визначити його знак.



якщо  $C_{KCl} = 0,01$ ,  $C_{CuSO_4} = 0,01$  моль/л.

Довідкові дані:

$$\lambda_{K^+}^{\infty} = 73,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$$

$$\lambda_{Cl^-}^{\infty} = 76,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$$

$$\lambda_{\frac{1}{2}Cu^{2+}}^{\infty} = 56,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$$

$$\lambda_{\frac{1}{2}SO_4^{2-}}^{\infty} = 80,0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$$

### Розв'язання

Оскільки розчини, що граничать, розрізняються за хімічною природою, а їх концентрації однакові, то розрахунок  $\varphi_{\text{диф}}$  проводиться по формулі:

$$\varphi_{\text{диф}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_+^I + \lambda_-}{\lambda_-^I + \lambda_+} = 0,0257 \ln \frac{73,5 + 80,0}{76,4 + 56,6} = 0,004 \text{ В}$$

Визначимо знак  $\varphi_{\text{диф}}$

Оскільки концентрація обох електролітів однакова, то дифузія іонів відбуватиметься і зліва направо і справа наліво. Рух  $K^+$  і  $Cu^{2+}$  відбувається в протилежних напрямках, але у  $K^+$  рухливість більше на  $\Delta\lambda_+ = 16,9 \cdot 10^{-4}$  і з правого боку межі накопичується позитивний заряд. При  $Cl^-$  і  $SO_4^{2-}$   $\Delta\lambda_- = 3,6 \cdot 10^{-4}$ , тобто за рахунок більшої рухливості  $SO_4^{2-}$ , зліва накопичується негативний заряд, але  $\Delta\lambda_+ > \Delta\lambda_-$ , що дає у результаті позитивний потенціал справа. Напрямок полів ПЕШ і електродів збігається  $\varphi_{\text{диф}} > 0$ .

## ПИТАННЯ ТА ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Що називається числом перенесення іона? Напишіть зв'язок між числами перенесення катіонів і аніонів і швидкостями їхнього руху.
2. Виразіть константу повної дисоціації вугільної кислоти  $H_2CO_3$  черезступінь дисоціації  $\alpha$  і загальну концентрацію електроліту  $C$ .
3. Які іони мають найбільшу рухливість у водяних розчинах і чому?
4. Чи залежить константа дисоціації від концентрації електроліту? Дайте пояснення.
5. Чи міняється і як ступінь дисоціації слабого електроліту у водяному розчині з ростом температури? Аргументуйте відповідь.
6. Напишіть рівняння залежності еквівалентної електропровідності розчину сильного електроліту від концентрації.
7. Розрахувати  $a_{\pm}$  для  $Na_2SO_4$  ( $C = 0,01$  моль/л).
8. Пояснити хід залежності  $\chi = f(C)$  для сильних і слабких електролітів.
9. Величини рК для хлорної й азотної кислот в оцтовій кислоті як розчиннику відповідно рівні 4,95 і 9,38. Яка з цих двох кислот в даному розчиннику більш сильна? Відповідь обґрунтуйте.
10. Яка реакція (окислювання чи відновлення) протікає на позитивному електроді гальванічного елемента? Яка реакція (окислювання чи відновлення) протікає на негативному електроді гальванічного елемента?
11. Складіть елемент, у якому протікає наступна хімічна реакція:
 
$$\frac{1}{2}Hg_2Cl_2 + \frac{1}{2}H_2 = Hg + HCl$$
12. У гальванічному елементі протікає реакція убік утворення газоподібних продуктів з конденсованих вихідних речовин. Чи впливає і як збільшення зовнішнього тиску на величину ЕДС?



13. Від чого залежить величина стандартної ЕРС хімічного гальванічного елемента (природа реакції, концентрація розчинів, температура, число стерпних електронів)?

14. Як зміняться електродні потенціали водневого і хлорного електродів при збільшенні тиску відповідно водню і хлору?

15. Зобразити криву титрування соляної кислоти кондуктометричним методом. Дати пояснення.

16. Скласти електрод другого роду, в розчині якого міститься іон  $Cl^-$ . Записати реакцію на електроді і рівняння для електродного потенціалу.

17. Скласти хімічний гальванічний елемент з перенесенням з електродів першого роду. Визначити знаки. Записати реакції на електродах, значення  $\phi$  електродів.

18. Скласти концентраційний гальванічний елемент з перенесенням з газових електродів. Визначити знаки електродів, записати рівняння  $\phi$  електродів.

19. Провести потенціометричне титрування  $Ag^+$ . Вибрати індикаторний електрод і електрод порівняння, скласти гальванічний ланцюг. Вибрати реакцію титрування. Зобразити залежність  $\phi$  індикаторного електроду від об'єму титранта.

20. Провести електроліз водного розчину  $NaCl$ . Зобразити поляризаційні криві, записати реакції на катоді і аноді.

21. Закони Фарадея.

22. Чи залежить і як товщина дифузійної частини подвійного електричного шару від іонної сили розчину, у який занурений метал?

*Задачі:*

23. Опір 0,02 н розчину  $KCl$  за 298 К дорівнює 82,4 Ом, а 0,005 н розчину електроліту, що досліджується в тому ж посуді, – 326 Ом. Обчислити еквівалентну електропровідність досліджуваного розчину.

24. Питома електропровідність 0,001 н розчину амоній гідроксиду дорівнює  $1,22 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Визначити ступінь дисоціації електроліту в

розчині, якщо еквівалентна електропровідність при нескінченному розведенні становить  $227 \text{ см}^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ г-екв}^{-1}$ .

25. Абсолютні швидкості руху іонів  $\text{Sr}^{2+}$  і  $\text{Cl}^-$  у розведеному розчині за 291 К дорівнюють відповідно  $5,2 \cdot 10^{-8}$  і  $6,8 \cdot 10^{-8}$ . Визначити еквівалентні електропровідності та числа перенесення іонів у розчині  $\text{SrCl}_2$ .

26. Розрахуйте еквівалентну електропровідність за 298 К при нескінченному розведенні для моноклороцтової кислоти, якщо константа дисоціації становить  $K_a = 1,55 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а еквівалентна електропровідність при розведенні, що дорівнює 32 моль/л, дорівнює  $77,2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ г-екв}^{-1}$ .

27. Питома електропровідність 0,05 н розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$  дорівнює  $0,000324 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Визначити еквівалентну електропровідність, ступінь електролітичної дисоціації, концентрацію іонів  $\text{H}^+$  і константу дисоціації, якщо еквівалентна електропровідність досліджуємого розчину при нескінченному розведенні становить  $347,8 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль-екв}^{-1}$ .

28. Визначити константу рівноваги реакції:



якщо стандартний електродний потенціал  $E_0 \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,77 \text{ В}$ .

29. Визначте граничну молярну електричну провідність для  $\text{NH}_4\text{OH}$  при 25°C, якщо граничні молярні електричні провідності  $\text{KCl}$ ,  $\text{KOH}$  та  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при цій температурі дорівнюють відповідно 14,99; 27,18 та 14,99  $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}$ .

30. Опір комірки, заповненої 0,02М розчином  $\text{KCl}$  з питомою електричною провідністю 0,2765  $\text{См/м}$ , виміряний при 298 К, становить 82,40 Ом; при заповненні комірки 0,02 М розчином  $\text{KNO}_3$  опір стає 326,0 Ом. Чому дорівнює питома електрична провідність розчину  $\text{KNO}_3$ .

31. Обчисліть молярну електричну провідність  $\text{AgIO}_3$  при нескінченному розведенні, якщо при 298 К  $\lambda_\infty$  для  $\text{NaIO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  дорівнюють відповідно 9,11; 9,10; 10,28  $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{кмоль}$ .

32. Водні розчини нітрату срібла широко застосовуються зовнішньо. Питома електрична провідність розчину  $\text{AgNO}_3$  з масовою часткою 10 % ( $\rho =$

1,088 г/мл) при 18 °С дорівнює 4,76 См/м. Розрахуйте молярну електричну провідність цього розчину.

33. Ступінь електролітичної дисоціації  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в 0,1 М розчині при 25 °С дорівнює 0,013. Обчисліть питомий опір цього розчину, якщо граничні молярні електричні провідності іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  дорівнюють відповідно 34,98 і 4,09  $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{кмоль}$ .

34. При 25 °С питома електрична провідність розчину етаноламіну ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) при розведенні 16 моль/л дорівнює 0,1312 См/м, гранична молярна електрична провідність етиламіну  $\lambda_\infty = 23,26 \text{ См}\cdot\text{м}^2/\text{кмоль}$ . Розрахуйте константу дисоціації етиламіну і концентрацію гідроксид-іонів у розчині.

35. Ступінь дисоціації  $\text{NH}_4\text{OH}$  у розчині з концентрацією 1,07 моль/л при 25°С дорівнює 0,004. Обчисліть питому електричну провідність і рН цього розчину, якщо відомі граничні молярні електричні провідності таких

$$\lambda_{\text{NH}_4\text{Cl}}^\infty = 14.99; \lambda_{\text{NaOH}}^\infty = 24.84; \lambda_{\text{NaCl}}^\infty = 12.65$$

електролітів ( $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{кмоль}$ ):

36. Електричні рухливості іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  при нескінченному розведенні при 18°С дорівнюють відповідно  $32,6\cdot 10^{-8}$  і  $3,5\cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{сВ})$ . Ступінь дисоціації  $\text{CH}_3\text{COOH}$  у 0,1 М розчині  $\alpha = 0,013$ . Визначте питому електричну провідність і концентрацію іонів  $\text{H}^+$  у розчині.

37. Питома електрична провідність водного розчину з масовою часткою KI 5 % ( $\rho = 1,035 \text{ г/мл}$ ), який використовується при гіпертиреозі, при 18 °С дорівнює 3,38 См/м. Розрахуйте молярну електричну провідність цього розчину і ступінь дисоціації KI, як що граничні молярні електричні провідності іонів  $\text{K}^+$  і  $\text{I}^-$  дорівнюють відповідно 6,39 і 6,65  $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{кмоль}$ .

38. ЕРС елемента, що складається з водневого та каломельного (1,0 М KCl) електродів при 298 К дорівнює 0,760 В. Запишіть схему елемента і обчисліть рН розчину.

39. ЕРС елемента, який складається з водневого і каломельного (0,1 М КСl) електродів, дорівнює 0,500 В при 298 К. Запишіть схему елемента і знайдіть концентрацію іонів гідроксилу у розчині.

40. Для електрода  $\text{Cl}^- | \text{CuCl}, \text{Cu}$  стандартний потенціал  $\varphi^\circ = 0,137 \text{ В}$ . Обчисліть добуток розчинності  $\text{CuCl}$  при 298 К, як що  $\varphi^\circ$  для електрода  $\text{Cu}^+ | \text{Cu}$  дорівнює 0,521 В.

41.  $\varphi^\circ$  для електрода  $\text{OH}^- | \text{H}_2 | \text{Pt}$  дорівнює -0,828 В при 298 К. Обчисліть, скориставшись цією величиною, іонний добуток води.

42. Чому дорівнює при 25°C ЕРС гальванічного елемента, що складається з хлоросрібного електрода ( $\varphi = 0,237 \text{ В}$ ) і водневого електрода, зануреного у ін'єкційний розчин аскорбінової кислоти з рН = 6,55? Запишіть схему гальванічного елемента.

43. Розрахуйте рН ін'єкційного розчину димедролу (водний розчин з масовою часткою препарату 1 %), якщо потенціал хінгідронного електрода в цьому розчині при 25 °С дорівнює 0,365 В.

44. Розрахуйте рН ін'єкційного розчину новокаїну (водний розчин з масовою часткою препарату 1 %), якщо потенціал водневого електрода у даній лікарській формі при 25 °С дорівнює - 0,249 В.

45. Розрахуйте рН водного розчину з масовою часткою гідрокарбонату натрію 5%, якщо при 25 °С ЕРС гальванічного елемента



46. У таблиці наведені значення рКа кислот у неводних розчинниках. Розрахуйте концентрації аніонів, вважаючи, що концентрації розчинів становлять 0,1 кмоль/м<sup>3</sup>. Примітка. рКа = -lgKa; нижній індекс а – використовується для кислот, b – для гідроксидів.

Кислота	Розчинник			
	Метанол	Етанол	Бутанол	Крезол
Оцтова $\text{CH}_3\text{COOH}$	9,52	10,32	10,35	10,39
Хлороцтова $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	7,8	8,51	8,5	8,66
Дихлороцтова $\text{CHCl}_2\text{COOH}$	6,3	7,14	7,3	7,31

47. У таблиці наведені значення  $pK_a$  кислот в неводних розчинниках. Приймаючи концентрації розчинів рівними  $0,1 \text{ кмоль/м}^3$ , розрахуйте концентрації аніонів. Примітка.  $pK_a = -\lg K_a$  Нижній індекс  $a$  використовується для кислот, а індекс  $b$  — для основ.

48. Визначте ступінь дисоціації оцтової кислоти в розчині, концентрація якого дорівнює  $1 \text{ кмоль/м}^3$ , якщо відомо, що еквівалентна електропровідність цього розчину дорівнює  $1,32 \text{ Ом}^{-1}\text{кг-екв}^{-1}\text{м}^2$ , а еквівалентна електропровідність гранично розбавленого розчину  $39,1 \text{ Ом}^{-1}\text{кг-екв}^{-1}\text{м}^2$ .

49. Які рухливості іонів  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  і  $\text{NO}_3^-$ , якщо відомі еквівалентні електропровідності водних розчинів електролітів при нескінченному розведенні (в  $\text{Ом}^{-1}\text{кг-екв}^{-1}\text{м}^2$ ):  $\lambda \text{ LiCl} = 11,503$ ;  $\lambda \text{ KCl} = 14,986$ ;  $\lambda \text{ AgNO}_3 = 13,336$ ;  $\lambda \text{ KNO}_3 = 14,496$ , а рухливість іонів  $\text{Ag}^+$  при граничному розведенні дорівнює  $6,190$ ? Визначте еквівалентну електропровідність при граничному розведенні  $\lambda \text{ LiNO}_3$ .

50. При  $291 \text{ К}$  питома електропровідність насиченого розчину хлориду срібла у воді дорівнює  $1,37 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Питома електропровідність води при цій температурі дорівнює  $4,10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Обчисліть концентрацію хлориду срібла в чистій воді, вважаючи розчин гранично розбавленим і  $\gamma_{\pm} = 1$ .

51. Розрахуйте при  $308 \text{ К}$  еквівалентну електропровідність при нескінченному розведенні для оцтової кислоти у воді, якщо при цій температурі для водних розчинів  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$  і  $\text{CH}_3\text{COONa}$  еквівалентні електропровідності при нескінченному розведенні відповідно дорівнюють:  $14,80$ ;  $48,75$ ;  $10,98 \text{ Ом}^{-1}\text{кг-екв}^{-1}\text{м}^2$ .

52. Еквівалентна електропровідність розчину монохлороцтової кислоти із розведенням  $512 \text{ моль/л}$  при  $298 \text{ К}$  дорівнює  $219,4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2 \text{ г-екв}^{-1}$ . Визначте ступінь дисоціації кислоти за цих умов, якщо еквівалентна електропровідність монохлорацетату натрію при  $298 \text{ К}$  і нескінченному розведенні дорівнює  $89,8 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2 \text{ г-екв}^{-1}$ . Граничні рухливості іонів натрію і водню відповідно дорівнюють  $50,1$  і  $349,8 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2 \text{ г-екв}^{-1}$ .

53. Константа дисоціації оцтової кислоти у воді при 298 К дорівнює  $1,8 \cdot 10^{-5}$ . Чому буде дорівнювати концентрація іонів водню і рН розчину, якщо до 1 л 1 н. розчину оцтової кислоти додати  $8,2 \cdot 10^{-3}$  кг ацетату натрію? Вважати розчин ідеальним; прийняти, що об'єм розчину при введенні солі практично не зміниться.

54. Швидкості руху іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$  у 0,1 н. розчині хлориду натрію у воді при 298 К відповідно дорівнюють  $42,6 \cdot 10^{-5}$  і  $68,0 \cdot 10^{-5}$   $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Розрахуйте питому електропровідність цього розчину.

55. Питома електропровідність 1%-вого (по масі) водного розчину пропіонової кислоти  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ , при 298 К складає  $4,79 \cdot 10^{-4}$   $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Вважаючи, що щільність розчину дорівнює  $10^{-3}$   $\text{кг}/\text{см}^3$ , визначите рН цього розчину. Дані про граничні рухливості іонів візьміть із довідника.

56. Еквівалентна електропровідність 0,002 н. розчину йодиду калію у воді при 298 К дорівнює  $146,7$   $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-екв}^{-1}$ . Чому буде дорівнювати еквівалентна електропровідність 0,001 н. розчину йодиду калію?

57. ЕРС гальванічного елемента, в якому проводиться при 298 К реакція  $2\text{Ag} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 2\text{AgCl} + 2\text{Hg}$  дорівнює  $0,455$  В, а зміна ентропії дорівнює  $75$  Дж/(Моль·К). Визначте, чому рівний тепловий ефект цієї реакції, якщо вона проводиться необоротно.

58. Розрахуйте потенціал мідного електроду, що є мідним дротом, зануреним в 0,1 н. розчин сульфату міді. Середній коефіцієнт активності сульфату міді при вказаній концентрації дорівнює 0,15 ( $T=298\text{K}$ ).

59. Яка активність іонів цинку в розчині сульфату цинку, якщо при 298 К потенціал електроду рівний  $-0,822$  В?

60. Для вимірювання рН було запропоновано використовувати електрод, на якому протікає реакція, згідно рівнянню  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  за умови, що активності іонів  $\text{MnO}_4^-$  і  $\text{Mn}^{2+}$  однакові. Знайдіть залежність між електродним потенціалом і рН при  $25^\circ\text{C}$ .

## ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

1. Як зміниться потенціал цинкового електроду при зменшенні концентрації іонів цинку в 100 разів?

- A. Зменшиться на 60 мВ
- B. Зменшиться на 40 мВ
- C. Збільшиться на 120 мВ
- D. Зменшиться на 120 мВ
- E. Збільшиться на 30 мВ

\*У відповідності з рівнянням Нернста для електродів першого роду при зменшенні концентрації іонів цинку в 100 разів потенціал цинкового електроду зменшиться на 60 мВ.

2. Концентрацію натрій броміду визначають методом потенціометричного титрування. Титрант – стандартний розчин аргентумнітрату. Вибрати індикаторний електрод?

- A. Срібний
- B. Водневий
- C. Платиновий
- D. Хлорсрібний
- E. Хінгідронний

\*Тому, що електрод першого роду складається з металу, зануреного у розчин його солі ( $\text{Ag}$ ,  $\text{AgNO}_3$  розчин).

3. Ступінь електролітичної дисоціації визначається

- A. відношенням дисоційованих молекул до загальної кількості молекул
- B. добутком дисоційованих молекул і недисоційованих
- C. відношенням недисоційованих молекул до дисоційованих
- D. відношенням концентрації розчину до загальної кількості дисоційованих молекул

Е. відношенням недисоційованих молекул до загальної кількості йонів

\*Тому, що ступенем дисоціації називають відношенням дисоційованих молекул до загальної кількості молекул.

4. У потенціометричному кислотно-основному титруванні використовують індикаторний електрод.

А. Скляний

В. Хлорсрібний

С. Срібний

Д. Каломельний

Е. Водневий

\*Тому, що електроди, потенціал яких залежить від активності йонів водню, називають скляним електродом. Їх використовують в іонометрії як індикаторні для визначення йонів в розчині і використовують для потенціометричного визначення рН розчину.

5. Міра активної кислотності середовища (рН) – це

А. Негативний десятиковий логарифм концентрації гідроген(+1)-іонів

В. натуральний логарифм концентрації гідроген(+1)-іонів

С. Загальна кислотність розчину

Д. сума загальної й активної кислотності середовища

Е. Водневий показник амфотерного електроліту

\*Зеренсен назвав десятиковий логарифм концентрації гідроген(+1)-іонів активною кислотністю- рН.

6. Еквівалентна електропровідність має найбільше значення, якщо

А. Це гранично розведений розчин

В. Концентрація розчину максимальна

С. Це ідеальний розчин

Д. Швидкість катіону та аніону рівна



Е. Це неідеальний розчин

\*Згідно закону Кольрауша-еквівалентна електропровідність має найбільше значення, якщо це гранично розведений розчин

7. Скляному електроду з водневою функцією відповідає схема

А.  $\text{H}^+/\text{скляна мембрана}/\text{HCl}/\text{AgCl}, \text{Ag}$

В.  $\text{скляна мембрана}/\text{H}^+/\text{HCl}/\text{AgCl}$

С.  $\text{HCl}/\text{скляна мембрана}/\text{H}^+/\text{Ag}, \text{AgCl}$

Д.  $\text{Ag}/\text{скляна мембрана}/\text{AgCl}/\text{KCl}/\text{HCl}$

Е.  $\text{H}^+/\text{скляна мембрана}/\text{HCl}/\text{AgCl}/\text{KCl}$

\*У кислому середовищі скляний електрод працює як водневий електрод. Тому скляному електроду з водневою функцією відповідає схема  $\text{H}^+/\text{скляна мембрана}/\text{HCl}/$

8. Значення рН у точці еквівалентності в методі потенціометричного титрування (коли вся кислота відтитрована лугом) дорівнює

А.  $\text{pH} = 7$

В.  $\text{pH} < 7$

С.  $\text{pH} = 12$

Д.  $\text{pH} > 7$

Е.  $\text{pH} = 4$

\*Коли вся кислота відтитрована лугом, кислотність середовища стане нейтральною, тобто  $\text{pH} = 7$

9. Із перелічених електродів потенціал не залежить від рН у

А. Каломельного

В. Водневого

С. Скляного

Д. Хінгідронного

Е. Платинового

\*Каломельного, тому, що залежить тільки потенціал електродів, до складу яких входить активний водень

10. Дифузний потенціал виникає на межі

А. Двох розчинів

В. Мембран клітин

С. Металу і мембрани клітини

Д. Двох металів

Е. металу і розчину електроліту

\*Дифузним потенціалом називають, потенціал, який виникає на межі розчин-розчин

11. рН 0,01 н розчину NaOH

А.  $\text{pH} = 14 - (-\lg 0,01)$

В.  $\text{pH} = -\lg 0,01$ ;

С.  $\text{pH} = -K_d(\lg 0,01)$

Д.  $\text{pH} = -\lg (K_d \cdot 0,01)$

Е.  $\text{pH} = 10 - (-\lg 0,01)$

\* $\text{pH} = 14 - (-\lg 0,01)$ , тому що іонний добуток води дорівнює 14

12. Питома електропровідність розчинів електролітів при збільшенні температури

А. Зростає

В. Не змінюється

С. Досягає граничного значення

Д. Зменшується

Е. Досягає мінімального значення

\*Тому, що збільшення температури прискорює швидкість молекул і іонів

13. Для кількісного визначення калій гідроксиду вибраний метод потенціометричного титрування. Точку еквівалентності в ньому визначають за різкою зміною

А. Електрорушійної сили

В. Опору

С. Дифузного струму

Д. Напруги

Е. Сили струму

\*Визначають за зміною електрорушійної сили, тому, що в потенціометричному титруванні еквівалентний об'єм знаходять по скачку потенціала

14. Водневий електрод відносять до електродів

А. I роду

В. Окисно-відновних

С. Іоноселективних

Д. II роду

Е. Електродівпорівняння

\*Тому, що електроди першого роду залежать від концентрації одного типу іонів – катіонів, або аніонів

15. Біопотенціали, викликані різноманітними фізіологічними процесами, є результатом виникнення на межі поділу фаз

А. подвійного електричного шару

В. адгезійного шару

С. абсорбційного шару

Д. дифузного шару

Е. нічого з переліченого

\* Біопотенціал виникає у подвійному електричному шарі

16. Скляний електрод широко використовується для вимірювання рН в біологічних середовищах та рідинних лікарських формах тощо. Вкажіть, до якого типу відноситься скляний електрод:

А. йонселективний електрод

В. електрод I роду

С. редокс-електрод

Д. електрод II роду

Е. газовий електрод

\* Скляний електрод відноситься до йонселективних електродів

17. До якого електрода буде переміщуватися частинка білка при електрофорезі, якщо його ізоелектрична точка дорівнює 4,0, а рН розчину становить 5,0?

А. до анода

В. до катода

С. спочатку до катода, а потім – до анода

Д. спочатку до анода, а потім – до катода

Е. не буде переміщуватися

\* Частинка білка рухатиметься до аноду, тому, що рН розчину більше рН

ІЕТ

18. Який з перерахованих фізико-хімічних методів застосовують для визначення рН ін'єкційних розчинів?

А. Потенціометрію

В. кондуктометрію

С. амперометрію

Д. полярографію

Е. електроліз

\* Для визначення рН ін'єкційних розчинів застосовують потенціометрію

19. Експериментально було встановлено, що при нейтралізації розчинів сильних кислот сильними основами, незалежно від їх природи, спостерігається один і той же тепловий ефект, чисельне значення якого дорівнює:

A.-55,9 кДж;

B.-1385кДж;

C.-660 кДж;

D.0 кДж;

E.-68,5 кДж.

\* -55,9 кДж, тому, що процес зводиться до утворення води.

20. Як зміниться потенціал водневого електрода при 298,15К, якщо 1М розчин HCl, в який занурений електрод, розбавити в 100 разів?

A.уменьшіться на 0,118В;

B.не зміниться;

C.уменьшіться на 0,413 В;

D.увелічїться на 0,206 В;

E.увелічїться на 0,413 В.

\* Зменшїться на 0,118В, що впливає з розрахунок потенціалу відповідно до рівняння Нернста.

21. Який з існуючих методів визначення рН, як найбільш точний і універсальний, включений до Державної фармакопеї?

A.Потенціометричний;

B.полярографічний;

C.кондуктометричний;

D.кулонометричний;

E.гравіметричний.

\* Потенціометричний метод визначення рН включений до Державної фармакопеї як найбільш точний і універсальний.

22. Як зміниться потенціал водневого електрода при 298,15 К, якщо 1М розчин HCl повністю нейтралізувати?

А. збільшиться на 0,413 В;

В. зменшиться на 0,413 В;

С. не зміниться;

Д. збільшиться на 0,118 В;

Е. зменшиться на 0,118 В.

\* Збільшиться на 0,413 В, що випливає з розрахунку потенціалу відповідно до рівняння Нернста.

23. До якого типу електродів відноситься каломельний електрод?

А. другого роду;

В. першого роду;

С. газовий;

Д. окисно-відновний;

Е. іонселективний.

\* Каломельно електрод відноситься до електродів 2 роду, тому, що потенціал каломельного електрода залежить від концентрації катіона і аніона.

24. Які електроди можна віднести до іонселективного?

А. всі перераховані;

В. скляний;

С. іонообмінний;

Д. з твердими іонітними мембранами;

Е. на основі рідкої іонітної мембрани.

\* Тому що до іонселективних електродів відносяться: скляні; іонообмінні; з твердими іонітними мембранами; на основі рідкої іонітної мембрани.

25. Які методи засновані на функціональній залежності між активністю досліджуваного компонента і величиною електродного потенціалу:

- А. потенціометрія;
- В. кондуктометрія;
- С. атомно-абсорбційна спектроскопія;
- Д. амперометрія;
- Е. електрофорез.

\* Тому, що потенціометрія заснована на функціональній залежності між активністю досліджуваного компонента і величиною електродного потенціалу.

26. рН середовища інструментальним методом можна виміряти, використовуючи прилад:

- А. іономер
- В. полярограф;
- С. хроматограф;
- Д. кондуктометр;
- Е. поляріметр.

\* Тому, що для вимірювання рН середовища використовують іономер.

27. Пластинка міді опущена в 0,1 розчин сульфату міді. Який потенціал виникне на кордоні 2-х фаз?

- А. електродний;
- В. дифузійний;
- С. контактний;
- Д. мембранний;
- Е. електрокінетическій.

\* Тому, що електродний потенціал виникає на кордоні металу і розчину його солі.

28. Хлорсрібний електрод широко використовується як електрод порівняння при потенціометричному аналізі розчинів лікарських речовин. Його будова відповідає схемі:

- A.  $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}$
- B.  $\text{Ag}|\text{Cl}_2$
- C.  $(-)\text{Ag}^0|\text{Ag}^0(+)$
- D.  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{HCl}|\text{скло}|\text{H}^+$
- E.  $\text{Ag}|\text{KCl}$
- \*  $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}$

Тому, що він являє собою витягнуту скляну посудину з навколишнім електролітичним середовищем. Всередині цієї посудину маємо срібний провідник (Ag), покритий нерозчинним хлоридом срібла (AgCl), а електролітичним середовищем є насичений розчин хлориду калію (KCl) і електродний процес має вигляд:  $\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$

29. Ступінь впливу сторонніх іонів на потенціал іоноселективного електрода, визначається величиною:

- A. Коефіцієнт аселективності
- B. Коефіцієнта дифузії
- C. Коефіцієнта активності
- D. Коефіцієнта електропровідності
- E. Осмотичного коефіцієнта

\*Тому, що при сталій рівновазі обмінного потенціал визначального процесу константа обміну для скляного електрода визначається величиною коефіцієнта селективності.

30. Як змінюється молярна електрична провідність розчину де якого електроліту при його розведенні?

- A. Швидко зростає і досягає максимуму



- В.Повільно зростає
- С.Незмінюється
- Д.Швидко знижується
- Е.Повільно знижується

\*Тому, що зростання молярної електропровідності зі зменшенням концентрації можлива на основі теорія Арреніуса, за якою зібільшенням розведення ступінь десоціації електроліту зростаєта гранично наближається до одиниці.

31.Потенціометрія - метод аналізу, який широко застосовують у фармацевтичному аналізі. ЕРС якого гальванічного елемента не залежить від величин стандартних потенціалів електродів?

- А.Концентраційного
- В.Хімічного
- С.З переносом
- Д.Без переноса
- Е.Оборотного

\*Концентраційного, тому, що потенціал обохелектродіводинакові. Електрод який занурений в менш концентрований розчин буде катодом, а в більш концентрований-анодом.

32.Місток Кольрауша призначений для:

- А.Вимірювання опору
- В.Вимірювання напруги
- С.Вимірювання електричної ємності
- Д.Вимірювання сили струму
- Е.Вимірювання потенціалів та електрорушійних сил

\*Оскільки опір в електролітичній комірці компенсується опором підібраним з магазину опорів.

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

### *Основна:*

1. Застосування основних положень фізичної і колоїдної хімії у фармації та технології парфумерно-косметичних засобів : навчально-методичний посібник / А.Г. Каплаушенко, Г.В. Чернега, І.О. Юрченко [та ін.]. – Запоріжжя : ЗДМУ, 2015. – 478 с.
2. Словник фізико-хімічних термінів для студентів фармацевтичного факультету спеціальностей «Фармація» і «ТПКЗ» / А.Г. Каплаушенко, О.Р. Пряхін, С.О. Похмьолкіна [та ін.]. – Запоріжжя : ЗДМУ, 2015. – 72 с.
3. Глумачний словник з фізичної хімії / А.Г. Каплаушенко, С.О. Похмьолкіна, Г.В. Чернега [та ін.]. – Запоріжжя, 2015. – 80 с.
4. Фізична та колоїдна хімія : збірник тестів для студентів II-III курсів фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація», «ТПКЗ» / А.Г. Каплаушенко, О.Р. Пряхін, Б.О. Варинський [та ін.]. – Запоріжжя, 2019. – 76 с.
5. Фізична хімія: задачі та вправи : навчальний посібник / В. І. Рубцов. – 2-ге вид., випр. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. – 416 с.
6. Каплаушенко А. Г. Фізична та колоїдна хімія [Електронне видання] : навчальний посібник для студентів спеціальностей «Фармація» та «ТПКЗ» / А.Г. Каплаушенко, І.О. Юрченко, М.О. Щербак. – Запоріжжя, 2016. (150 Mb).
7. Фізична та колоїдна хімія : збірник тестів для студентів II-III курсів фармацевтичних факультетів спеціальностей «Фармація», «ТПКЗ» / А.Г. Каплаушенко, О.Р. Пряхін, Б.О. Варинський [та ін.]. – Запоріжжя, 2019. – 76 с.

### *Додаткова:*

1. Білий О. В., Біла Л. М. Задачі з фізичної хімії : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. - К. : Фітосоціоцентр, 2010. - 490 с.

2. Галяс В.Л., Колотницький А.Г. Фізична і колоїдна хімія – Львів: Стрийська міська друкарня, 2004. – 272 с.
3. Збірник тестових завдань для складання ліцензійного іспиту. Фармація "Крок 1" / З. І. Акімова [та ін.]. - Київ : [б. в.], 2016. - 20 с.
4. Ковальчук Є. П., Решетняк О. В. Фізична хімія : підручник. - Львів : Видавництво ЛНУ ім. І. Франка, 2007. - 800 с.
5. Короткова І. В., Маренич М. М. Фізична і колоїдна хімія: Лабораторний практикум. – Полтава, 2018. – 224 с.
6. Лебідь В. І. Фізична хімія : підруч. для студ. вищ. навч. закл. - Харків : Гімназія, 2008. - 478 с.
7. Манк В.В. Фізична хімія. – Київ: Центр навчальної літератури, 2007. – 170 с.
8. Медична хімія / під ред. проф. В.О. Калібабчука. – Київ: Інтермед. - 2013.
9. Мороз, А. С. Медична хімія : підруч. для студ. вищ. мед. навч. закл. III-IV рівнів акредитації. - Вінниця : Нова книга, 2008. - 776 с.
10. Олексенко, Л. П. Фізична хімія міжфазних явищ : навч. посіб. для студ. хім. спец. вищ. навч. закл. / Л. П. Олексенко. - К. : Видавництво КНУ ім. Т. Шевченка, 2011. - 270 с.
11. Раєвський Ю. А., Ван-Чин-Сян Ю. Я., Дібрівний В. М. Фізична хімія : навч. посіб. Ч. 1. – Львів: Видавництво НУ "Львівська політехніка", 2010. – 120 с.
12. Фізична і колоїдна хімія / Костржицький А.І., Тіщенко В.М., Калінков О.Ю., Берегова О.М. – Київ: Центр учбової літератури, 2008. – 495 с.
13. Фізична хімія : навч. посіб. для студ. баз. напрямку "Хім. технологія". Ч. 2 / Ю. А. Раєвський, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, В. М. Дібрівний, Г. В. Мельник ; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т "Львів. політехніка". – Л. : Вид-во Нац. ун-ту "Львів. політехніка", 2010. – 134 с.

14. Фізична хімія : підруч. для студ. вищ. навч. закл. / Л. С. Воловик, Є. І. Ковалевська, В. В. Манк [та ін.]. - Київ : ІНКОС, 2007. - 196 с.

15. Фізична та колоїдна хімія : навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / А. І. Костржицький, О. Ю. Калінков, В. М. Тіщенко, О. М. Берегова; за ред. : А. - Київ : Центр учбової літератури, 2008. - 496 с.

16. Хімія: визначення, поняття, терміни : навч. посіб. для студентів вищ. навч. закл. / О. В. Білий, В. І. Бойко, Л. М. Біла. - Черкаси : Третяков О. М., 2018. - 507 с.

17. Чумак В. Л., Іванов С. В. Фізична хімія: підруч. для студ. вищ. навч. закл. - Київ : Кн. вид-во НАУ, 2007. - 646 с.