

**НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ
В СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ
ЧАСТЬ 1: ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

Автор: Брусницына Л.А., доцент, к.х.н.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Физическая химия. Кн. 2, Электрохимия. Химическая кинетика и катализ : Учеб. Пособие для вузов: В 2-х кн. / Ред. К.С. Краснов. – 3-е изд., испр. – М. : Высшая школа, 2001. – 319 с. : ил. – Рек. М-вом образования РФ.**
- 2. Стромберг, А.Г. Физическая химия: учебник для хим. спец. вузов / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко; [под ред. А.Г. Стромберга]. 6-е изд., – М. Высшая школа, 2006. – 527 с.: ил. –Рек. М-вом образования РФ. Библиогр. : с. 511-515. (а также ранние издания).**
- 3. Еремин, В.В. Задачи по физической химии: учеб. Пособие для вузов / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. – М.: Экзамен, 2005. – 320 с.: ил.**
- 4. Краткий справочник физико-химических величин. Издание десятое, испр. и дополн. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой – СПб.: «Иван Федоров», 2003. – 240 с. ил.**

Раздел 1. Термодинамика растворов электролитов и электрохимических систем

1.1. Общие понятия об электрохимических системах

Электрохимия – это раздел физической химии, в котором изучаются законы взаимного превращения химической и электрической формы энергии и систем, где эти превращения совершаются. Электрические системы и явления рассматриваются в равновесных условиях в отсутствии электрического тока и в неравновесных при прохождении электрического тока.

В разделе электрохимии изучаются физико-химические свойства ионных проводников, процессы и явления на границе раздела фаз с участием заряженных частиц – ионов и электронов.

Электрохимия, как наука, возникла на рубеже 18-19 веков на основании трудов Л. Гальвани, А. Вольта, В. Петрова, Г. Деви и М. Фарадея.

Электрохимия имеет большое практическое значение, а именно: электролиз в металлургии легких и цветных металлов, химическая промышленность, технология гальванотехники, коррозия и защита металлов.

1.2. Проводники электрических зарядов

Проводники электрического тока делятся на электронные, или проводники I рода, и ионные – проводники II рода.

I рода: передача электричества осуществляется движением электронов электронного газа. К ним относятся металлы в твердом и расплавленных состояниях.

К проводникам **II рода** принадлежат растворы солей, кислот и оснований, и соли в расплавленном состоянии. Передача электричества осуществляется в них движением положительных и отрицательных ионов.

Существуют вещества, обладающие смешанной проводимостью.

1.3. Электролиз. Законы Фарадея

Взаимное превращение электрической и химической энергии происходит в электрохимических системах, состоящих из следующих частей:

1. Проводники II рода;
2. Проводники I рода – металлические электроды. Положительный электрод называется анодом, отрицательный – катодом.
3. Проводники I рода – внешняя электрическая цепь, связывающая электроды.

Электролиз – это химическое превращение в электрической системе под действием внешнего электрического поля.

При электролизе отрицательные ионы движутся к аноду (+) – анионы. Положительно заряженные частицы – катионы – двигаются к катоду.

Вещества, которые в растворе (или расплаве) состоят полностью или частично из ионов называются электролитами.

Представим систему, в которой имеется раствор медного купороса ($\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$). При растворении в воде электролита происходит диссоциация на ионы



При погружении в раствор электродов (катода и анода) начинается направленное движение ионов.

На катоде происходит восстановление меди по реакции:



и выделяется на нем металлическая медь.

Соотношение между (количеством) массой прореагировавших веществ и количеством постоянного электрического выражается законами Фарадея.

I закон Фарадея: Масса вещества m претерпевшего химическое превращение под действием электрического тока пропорциональна количеству прошедшего электрического тока.

$$m = K_{\text{э}} J \tau \qquad m = K_{\text{э}} q \qquad q = J \cdot \tau \qquad [J \tau] = [a \cdot c] = \text{кулон}$$

m – масса вещества; τ – время электролиза; J – сила тока;
 $K_{\text{э}}$ – электрохимический эквивалент.

II закон Фарадея: При прохождении через различные электролиты одного и того же количества электричества массы различных веществ, участвующих в реакциях, пропорциональны их химическим эквивалентам.

Для выделения 1 г-экв. любого вещества требуется пропустить 1 Фарадей электричества.

$$1 \text{ Фарадей} = 1F = 96500 \text{ Кл}$$

$$m = \frac{J \cdot \tau}{F} \cdot \text{Э} \qquad \text{Э} = \frac{M}{z} \qquad m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot J \cdot \tau \qquad K_{\text{э}} = \frac{M}{z \cdot F}$$

II закон Фарадея дает **физический смысл K_9** :

K_9 – это количество вещества, которое претерпевает превращение при пропускании через раствор 1 Кл электричества.

На практике часто наблюдается отклонение от законов Фарадея вследствие протекания побочных реакций; а именно:

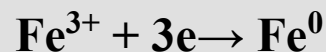
1) В электролитах, содержащих кислоты, происходит дополнительно восстановление водорода (кислота увеличивает электропроводность)

Например: электролит $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

на катоде(-):



2) Неполное восстановление металла на катоде:



3) Наличие нескольких реакций восстановления на катоде:

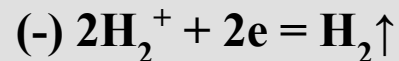


4). Взаимодействие продуктов электролиза с электролитом:

Раствор ($\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$)

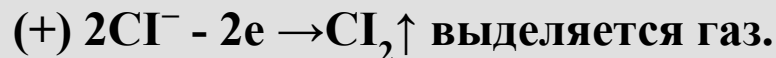
Диссоциация воды: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

Ионы щелочных металлов не восстанавливаются, на катоде идет восстановление водорода:



В прикатодном пространстве накапливаются ионы натрия, в прианодном - ионы гидроксила.

На аноде идет окисление Cl^- ионов:



Образующаяся NaOH взаимодействует с Cl_2 :



Эффективность электрохимического процесса оценивается величиной выхода по току.

В отсутствии побочных процессов $\psi = 1$, но на самом деле $\psi < 1$.

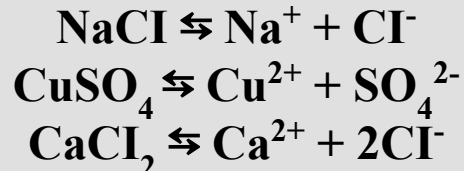
$$\psi = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}}$$

2. Растворы электролитов и их свойства

2.1. Сильные и слабые электролиты

Электролитами называют вещества, которые в растворе или расплаве самопроизвольно частично или полностью распадаются на ионы, способные к самостоятельному существованию. Раствор электролита электронейтрален.

Число ионов каждого знака определяется стехиометрическими коэффициентами в формуле электролита при соблюдении **закона электронейтральности**:



По способности к диссоциации электролиты разделяются на **сильные и слабые**.

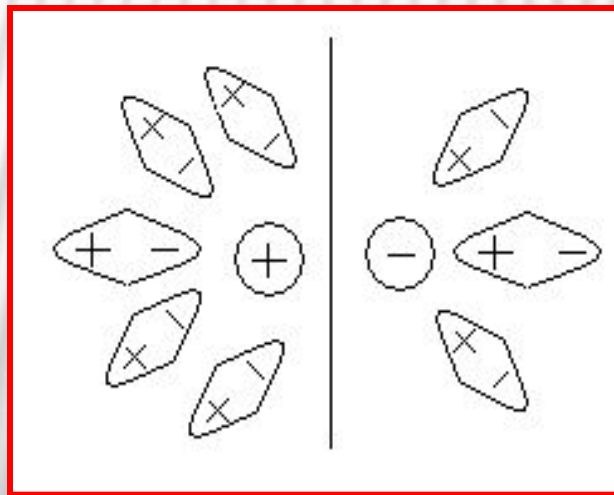
К сильным электролитам принадлежат сильные кислоты, сильные основания и большинство солей. В растворах различной концентрации сильные электролиты практически полностью диссоциированы на ионы (KOH, NaOH, H₂SO₄, NaCl, K₂SO₄).

К слабым электролитам относят слабые кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3COOH), слабые основания (NH_4OH) и некоторые соли (HgCl_2). Процесс диссоциации слабых электролитов обратим, ионы противоположного знака в растворе соединяются в молекулы. Слабые электролиты распадаются на ионы лишь частично.

По современным представлениям ионы в растворе гидратируемы или сольватируемы, т.е. окружены определенным числом ориентированных диполей растворителя.

Диссоциация молекулы электролита происходит под действием полярных молекул растворителя

Сольватация ионов – это образование связей между ионом и молекулами растворителя.



2.2. Электролитическая диссоциация в растворе

Процесс распада растворенного вещества в растворе на ионы называется **электролитической диссоциацией**.

Первая количественная теория растворов электролитов (теория электролитической диссоциации) была высказана **Аррениусом**. По этой теории молекулы кислот, оснований и солей при растворении распадаются на противоположно заряженные ионы. Процесс диссоциации электролитов обратим, происходит образование молекулы из ионов, т.е. в растворе существуют ионы и молекулы. Равновесие между ионами и молекулами подчиняется закону действующих масс.

Для электролита АВ, диссоциирующего в растворе на ионы по схеме



выражение для константы диссоциации имеет вид

$$K_{\text{дисс}} = \frac{C_{A^{+}} \cdot C_{B^{-}}}{C_{AB}}$$

В состоянии равновесия доля молекул, распавшихся на ионы, характеризует степень диссоциации электролита α которая зависит от:

- 1) природы растворителя;
- 2) концентрации электролита;
- 3) температуры;
- 4) присутствия других растворителей.

С учетом степени диссоциации равновесные концентрации частиц будут равны

$$C_{A^+} = \alpha \cdot C; \quad C_{B^-} = \alpha \cdot C; \quad C_{AB} = C(1 - \alpha)$$

$$K_{\text{дисс}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

- это уравнение называется законом разведения Оствальда и описывает поведение слабых электролитов.

При малых значениях α можно принять, что $(1 - \alpha) \approx 1$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дисс}}}{C}}, \text{ т.е. } \alpha \approx \frac{1}{\sqrt{C}} \rightarrow c \uparrow C \quad \alpha \downarrow$$

$K_{\text{дисс}} = f(T, \text{ природы растворителя}),$
но не зависит от концентрации электролита в растворе.

Свойства растворов электролитов существенно отличаются от свойств идеальных растворов.

Это объясняется увеличением числа частиц в растворе электролита за счет диссоциации и электролитическим взаимодействием между ними.

Вант-Гофф обнаружил увеличение осмотического давления в растворах электролитов

$$\pi = i \cdot C \cdot RT$$

В водных растворах NaCl $i \approx 2$, в $\text{BaCl}_2 \sim 3$ – он (i) показывает приближенно число ионов, на которые диссоциируют молекулы электролита.

Для слабых электролитов, при диссоциации которых образуется ν ионов

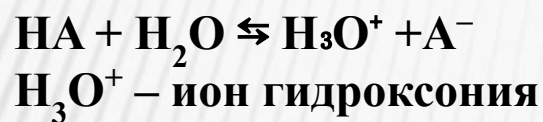
$$i = \frac{c(1 - \alpha) + \nu c \alpha}{c} = 1 + \alpha (\nu - 1)$$

Отклонение свойств реальных растворов от свойств идеальных растворов учитывается с помощью коэффициентов активности, а концентрацию слабых электролитов заменяют на активность

$$K_a = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}} = \frac{c_{A^+} \cdot c_{B^-}}{c_{AB}} \cdot \frac{\gamma_{A^+} \cdot \gamma_{B^-}}{\gamma_{AB}}$$

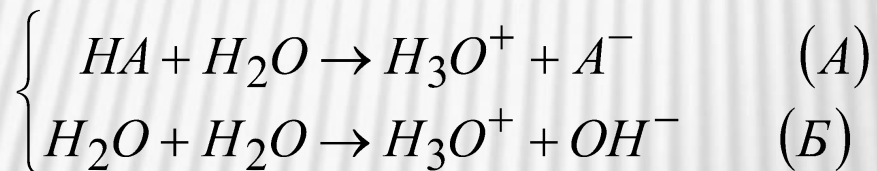
Ионы в растворах электролитов сольватированы молекулами растворителя, поэтому при написании выражений для константы диссоциации необходимо учитывать и молекулы растворителя.

Например: HA – слабый электролит, органическая кислота в водном растворе, тогда диссоциация идет по уравнению



$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA} \cdot a_{H_2O}}$$

Процесс ионизации (или диссоциации) одноосновной кислоты правильно будет представить совокупностью двух уравнений



Вклад реакции (Б) в общее изменение концентрации H_3O^+ невелик, им можно пренебречь.

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}$$

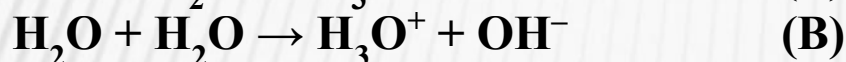
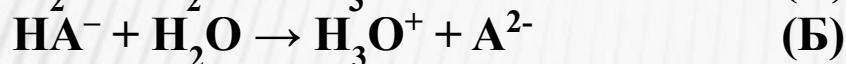
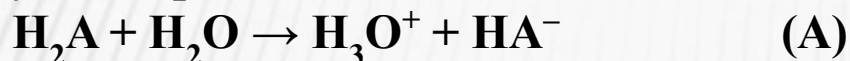
$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Значение K_a при 298 К – это справочная величина.

Сложнее обстоит дело с диссоциацией двухосновных кислот (H_2S , H_2CO_3 , H_2SO_3 и т.д.)

Обозначим их общей формулой H_2A

При установлении протолитического равновесия справедливы следующие реакции:



Вклад реакции (В) в общее изменение концентрации невелик.

При ионизации кислот по первой ступени

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \Rightarrow [\text{HA}^-] = \frac{K_1 [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \Rightarrow [\text{A}^{2-}] = \frac{K_2 [\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

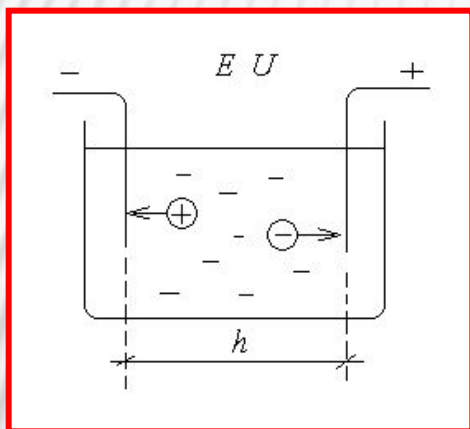
В растворе в равновесном состоянии одновременно могут находиться недиссоциированная кислота H_2A и ионы: HA^- и A^{2-} .

Уравнение материального баланса по аниону имеет следующий вид:

$$C_{\text{H}_2\text{A}} = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

2.3. Механизм переноса тока в растворах электролитов.

В растворе электролита сольватированные ионы находятся в беспорядочном тепловом движении. При наложении электрического поля возникает упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам – миграция (перенос).



Чем выше приложенное напряжение E , тем быстрее двигается ион; чем больше расстояние между электродами, тем меньше скорость движения иона.

Под скоростью движения иона V_i понимают расстояние, которое проходит ион в единицу времени в направлении одного из электродов.

E – приложенное напряжение постоянного тока, В,

h – расстояние между электродами,

V_i – скорость иона, м / с

$$V_i = f(U, h)$$

Абсолютная скорость движения (подвижность) ионов u_i не зависит от E и h и определяется соотношением

$$u_i = \frac{V_i}{U/h}, \quad \frac{U}{h} - \text{градиент потенциала, напряженность}$$

Абсолютная скорость движения иона определяется природой иона, T и не зависит от условий проведения процесса

$$[u_i] = \frac{m \cdot m}{c \cdot B} = \left[\frac{m^2}{B \cdot c} \right]$$

Абсолютная скорость движения (подвижность) ионов u_i не зависит от E и h и определяется соотношением

Произведение u_i на число Фарадея называется **подвижностью иона** – λ_i .

$$\lambda_i = u_i \cdot F; \quad [\lambda_i] = \frac{m^2}{B \cdot c} \cdot \frac{a \cdot c}{z - экв} = \frac{m^2 \cdot a}{B \cdot z - экв} = \left[\frac{m^2 \cdot Ом^{-1}}{z - экв} \right]$$

$$E = J \cdot R; \quad [B] = [a] \cdot [Ом]$$

2.4. Удельная и эквивалентная электрические проводимости растворов электролитов

Мерой способности проводить электрический ток является электрическая проводимость **L** – величина, обратная электрическому сопротивлению

$$L = \frac{1}{R}; \quad R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

Удельная электрическая проводимость раствора электролита – это электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по 1 м² и расположенными на расстоянии 1м друг от друга.

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l} = \kappa \cdot \frac{S}{l}; \quad \kappa = \frac{1}{\rho}$$

ρ – удельное сопротивление, Ом м

S – поперечное сечение, м²

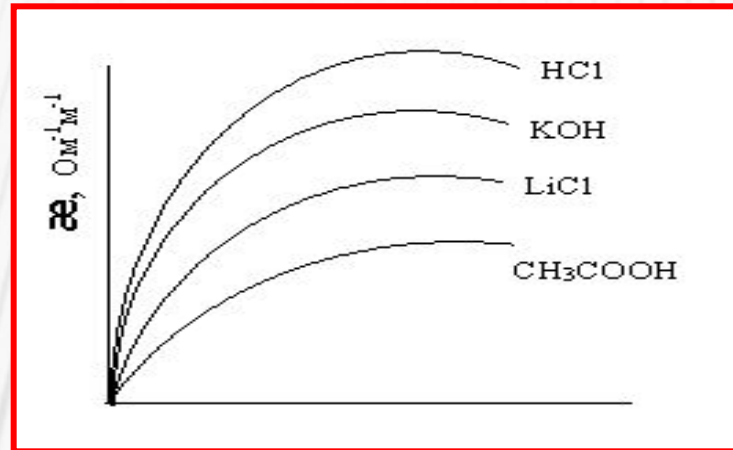
l – длина проводника, м;

L – электрическая проводимость;

κ – удельная электрическая проводимость, Ом⁻¹ м⁻¹

$$\kappa = \frac{F S U \sum c_i z_i u_i l}{U l S} = F \sum z_i c_i u_i$$

κ зависит от концентрации растворов, Р и Т.



В области высоких концентраций снижается скорость движения ионов у сильных электролитов и степень диссоциации у слабых.

При повышении температуры на 1° удельная электропроводимость электролитов возрастает **на 2-2,5%** вследствие уменьшения гидратации ионов и понижения вязкость растворов, а для слабых электролитов повышением степени диссоциации.

При незначительном изменении давления электропроводимость электролитов почти не меняется. Заметное влияние на электропроводимость оказывает давление порядка сотен и тысяч атмосфер.

Эквивалентной электропроводимостью электролитов называют электропроводимость такого объема раствора $V=1/\text{с}$, в котором содержится 1 г-экв вещества и электроды располагаются на расстоянии 1 м друг от друга.

Между молярной и удельной электрической проводимостью имеется соотношение

$$\lambda_{\text{Э}} = \frac{\kappa}{C_2^*} \quad [\lambda_{\text{Э}}] = \left[\frac{\text{м}^2 \text{Ом}^{-1}}{\text{г} - \text{экв}} \right]$$

κ – удельная электропроводимость, $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$,

C_2^* – концентрация растворенного вещества в г-экв/м³,

$\lambda_{\text{Э}}$ – эквивалентная электропроводимость $\text{Ом}^{-1}\text{м}^2/\text{г-экв}$.

2.5. Молярная электрическая проводимость

Молярная электрическая проводимость – эта мера электрической проводимости всех ионов, образующихся при диссоциации 1 моля электролита при расстоянии 1м между параллельными электродами.

Для одновалентных электролитов молярная электропроводимость (λ) равна эквивалентной электропроводимости ($\lambda_{\text{Э}}$). $\lambda = \lambda_{\text{Э}}$

Для 1-2 валентных электролитов $\lambda = 2\lambda_{\text{Э}}$, ($\text{CdCl}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$).

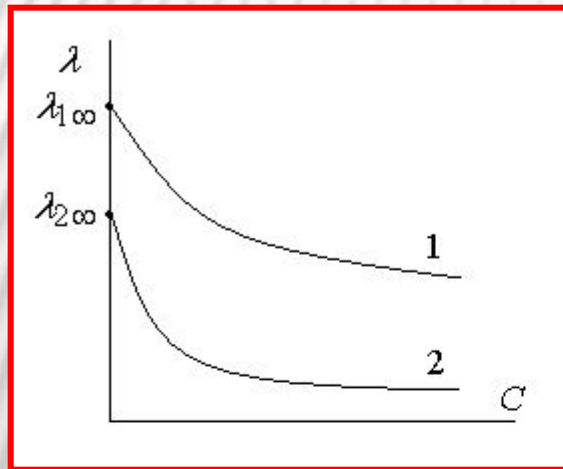
Для 1-3 валентных электролитов $\lambda = 3\lambda_{\text{Э}}$ AlCl_3

$$\lambda = \kappa V = \frac{\kappa}{c}, \quad \left(V = \frac{1}{c} \right) \quad \frac{\text{Ом}^{-1} \text{м}^2}{\text{моль}}$$

λ – молярная электрическая проводимость ,
 V – разведение раствора, м³/моль
 c – концентрация, моль/м³.

Значение молярной электропроводности зависит от концентрации электролита.

Зависимость молярной электрической проводимости от концентрации для сильных (1) и слабых (2) электролитов



С увеличением разведения молярная электропроводность возрастает и в области больших разведений стремится к предельному значению λ_{∞}

$$\lambda_{\infty} = z F (u_{\infty+} + u_{\infty-})$$

Произведение $z_i F_i u_{\infty i} = \lambda_{\infty i}$ называется предельной электрической проводимостью ионов ($\lambda_{\infty i} = \lambda_i^o$)

$$\lambda_{\infty} = z(\lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-}) = z\lambda_{\infty+} + z\lambda_{\infty-}$$

Гипотетический бесконечно разбавленный раствор характеризуется полной диссоциацией электролита и отсутствием электростатических сил.

$$\lambda_{\infty} = z\lambda_{\infty+} + z\lambda_{\infty-}$$

λ_{∞} иона = $f(T, \text{природа иона и растворителя})$

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \alpha \frac{u_{+} + u_{-}}{u_{\infty+} + u_{\infty-}} = \alpha f_{\lambda} \quad f_{\lambda} - \text{коэффициент электрической проводимости}$$

В разбавленных растворах $f_{\lambda} = 1$ $\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \alpha$

Для сильных электролитов $\alpha = 1$ $\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = f_{\lambda}; \quad f_{\lambda} < 1$

Теория электролитической проводимости растворов Дебая - Онзагера:

Снижение молярной электрической проводимости при переходе от разбавленных растворов к концентрированным растворам связано с уменьшением скорости движения ионов за счет:

- 1) эффекта электрофоретического торможения, обусловленного электростатическим взаимодействием между ионом и его ионной сферой;**
- 2) эффектом релаксационного торможения (нарушение симметрии иона).**

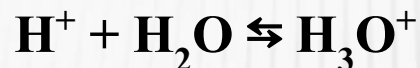
По теории Онзагера $\lambda = f(C)$ для 1,1 – валентного электролита

$$\lambda_C = \lambda_\infty - (A + B \lambda_\infty) \sqrt{C}$$

где А и В – константы, полученные с учетом сил релаксационного и электрофоретического торможения.

2.6. Молярная электрическая проводимость ионов гидроксония и гидроксида

В водных растворах протон (ион) водорода записывают в виде иона гидроксония – H_3O^+



Ионы H_3O^+ и гидроксида OH^- обладают более высокой молярной электрической проводимостью или подвижностью, чем другие ионы.

Подвижности большинства катионов и анионов лежат в пределах $(40-80) \cdot 10^{-4} \, \frac{\text{Ом}^{-1}\text{м}^2}{\text{моль}}$

$$\lambda_{\infty \text{Na}^+} = 50,1 \cdot 10^{-4} \quad \lambda_{\infty \text{Cl}^-} = 76,4 \cdot 10^{-4} \quad \lambda_{\infty \text{H}_3\text{O}^+} = 349,8 \cdot 10^{-4}$$

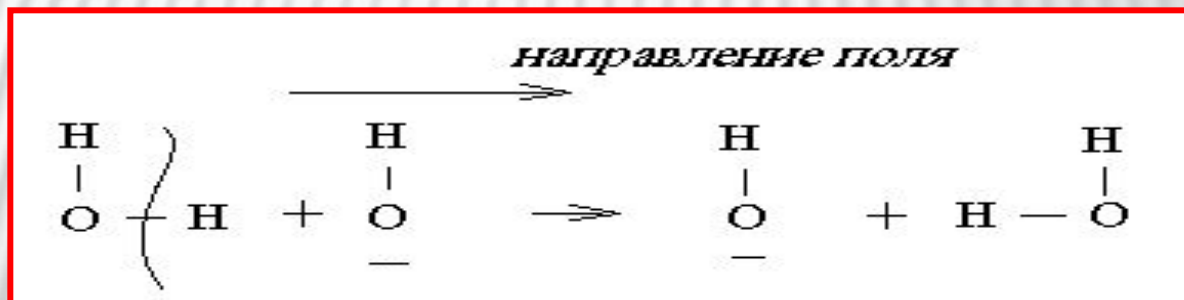
Наряду с миграцией ионам H_3O^+ и OH^- свойственен и другой механизм перемещения в электрическом поле. Аномально высокая подвижность ионов H_3O^+ и OH^- объясняется эстафетным механизмом перемещения ионов, сущность которого заключается в следующем:

1. При наложении электрического поля переход протона от H_3O^+ к молекуле воды повышается в направлении поля. Передвижение протона совершается по цепочке от одной молекулы воды к другой по схеме:



Электричество переносится мигрирующими ионами H_3O^+ и протонами.

2. Аналогичным образом объясняется подвижность ионов гидроксида. Протон переходит от молекулы воды к иону гидроксида



Так как энергия отрыва протона от молекулы воды больше, чем от иона гидроксония, то вероятность перехода протона от H_2O к OH^- меньше, чем от H_3O^+ к воде. Поэтому $\lambda_{\text{OH}^-}^\infty < \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\infty$

Предельные подвижности некоторых ионов

P = 1 атм, t = 25°C

катион	$\lambda_K^\infty \cdot 10^4, \frac{\text{Ом}^{-1}\text{м}^2}{\text{моль}}$	анион	$\lambda_{a^\infty} \cdot 10^4, \frac{\text{Ом}^{-1}\text{м}^2}{\text{моль}}$
$\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$	349,8	OH^-	198,3
Li^+	38,6	F^-	55,4
Na^+	50,1	Cl^-	76,4
K^+	73,5	Br^-	78,1
NH_4^+	73,5	NO_3^-	71,4
Fe^{3+}	204	HCOO^-	54,6

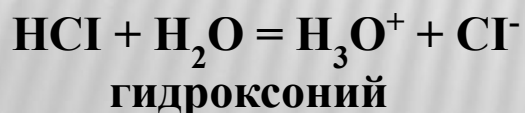
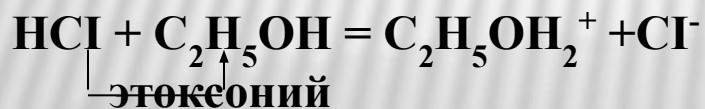
При одном и том же заряде иона с увеличением радиуса иона увеличивается подвижность иона, так как на поверхности иона уменьшается плотность заряда, уменьшается степень его гидратации и эффективный радиус иона.

2.7. Влияние природы растворителя на предельную подвижность ионов

Толь в водных растворах и спиртах сохраняется высокая подвижность ионов H^+ (протонов), а OH^- в воде.

Зависимость молярной электропроводности ионов от вида растворителя.

ИОН	$\lambda_i^\infty \cdot 10^4, \frac{Om^{-1}M^2}{моль}$				
	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	$(CH)_2CO$	$C_6H_5-NO_2$ - нитробенз ол
H^+	349,8	143	159,5	88	22
Na^+	56,1	45,2	18	80	17,2
K^+	73,5	52,4	22	82	19,2
Cl^-	76,1	52,9	24,3	111	17,1
OH^-	197,6	58	22,5		



При взаимодействии HCl со спиртом образуется катион этоксоний (общее название меоксоний)

Подвижность ионов в различных растворителях зависит от **диэлектрической проницаемости растворителя.**

Чем выше диэлектрическая проницаемость (ϵ) растворителя, тем выше степень диссоциации электролита и электрическая проводимость раствора.

**Молярная электрическая проводимость HCl
в различных растворителях ($t=25^{\circ}\text{C}$, $p=1\text{атм.}$)**

Растворитель	$\lambda^{\infty} \cdot 10^4, \frac{\text{Ом}^{-1}\text{м}^2}{\text{моль}}$	Диэлектрическая проницаемость растворителя (ϵ)
H_2O	394	81
CH_3OH	117	31,2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	27,2	25,8
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	0,044	4,37

2.8. Зависимость молярной электропроводимости от температуры

Изменение электропроводимости раствора проводят в термостате, т.к. она в сильной степени зависит от температуры.

Это связано:

1. С изменением вязкости среды (стоксовское сопротивление среды движению ионов). С увеличением температуры вязкость уменьшается, скорость иона возрастает.
2. С уменьшением степени гидратации (сольватации) ионов с повышением Т, при этом увеличивается подвижность ионов.
3. В области 70-100⁰С резко уменьшается диэлектрическая постоянная воды, → резко уменьшается диссоциация воды а, следовательно, и электропроводимость.

$$K_{\partial} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha) \cdot V} = \frac{\lambda^2}{\lambda^{\infty}(\lambda^{\infty} - \lambda) \cdot V}$$

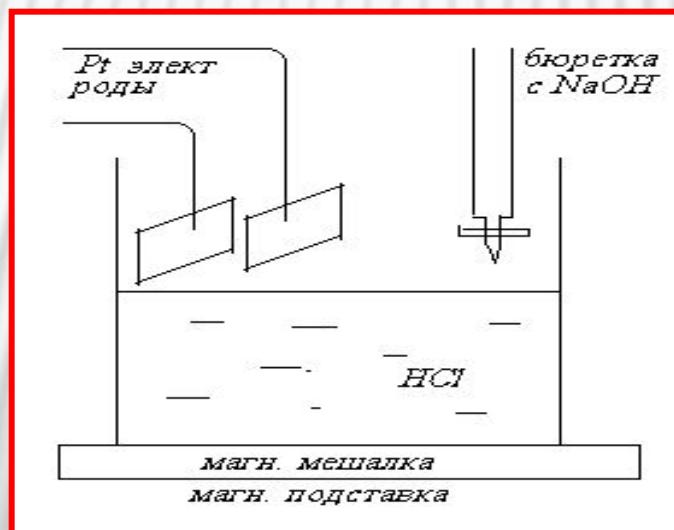
где V – разведение электролита ($V=1/c$)

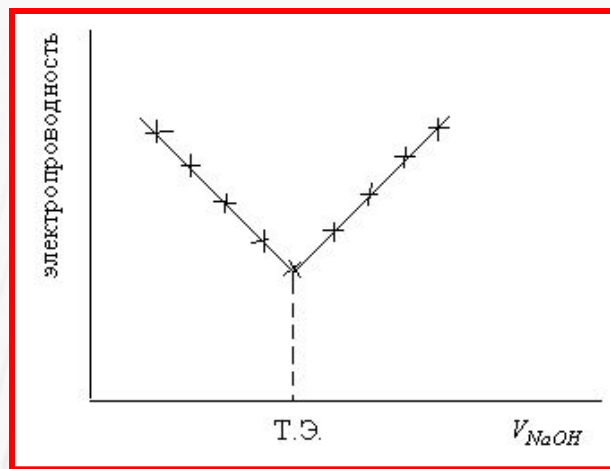
Кондуктометрическое титрование

При кондуктометрическом титровании растворов электролитов точка эквивалентности определяется по излому кривой зависимости электрической проводимости титруемого раствора от количества титранта. Резкое изменение электрической проводимости происходит при образовании в процессе титрования малодиссоциируемых и трудно растворимых соединений.

Рассмотрим некоторые примеры:

1) Титрование сильной кислоты щелочью





а) При растворении в воде HCl диссоциирует $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
 подвижность H_3O^+ больше в 7 раз подвижностей остальных ионов, $\kappa = \kappa_{\text{max}}$
 ($\lambda = \lambda_{\text{max}}$)

б) При добавлении NaOH

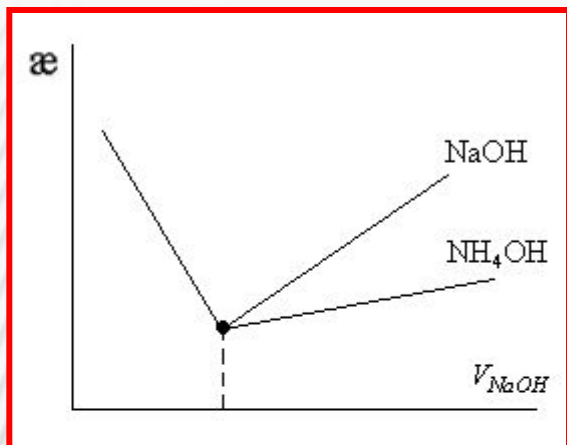


количество ионов H_3O^+ уменьшается, электропроводность снижается до точки эквивалентности.

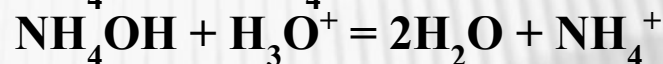
в) В точке эквивалентности нет ионов H_3O^+ и OH^- , есть только ионы Na^+ и Cl^- , самая низкая электропроводимость.

г) После точки эквивалентности накапливаются гидроксид ионы (OH^-) электропроводимость опять возрастает.

$$\lambda_{\text{OH}^-} > \lambda_{\text{Cl}^-} \quad \text{и} \quad \lambda_{\text{Na}^+}$$

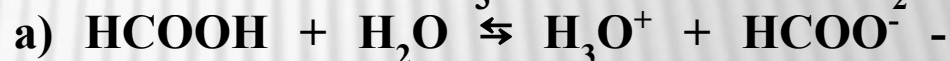


Если вместо NaOH взять любую щелочь (NH_4OH), $\alpha = 10^{-2}$, то линия после точки эквтики пойдет ниже



2) Титрование слабой кислоты щелочью.

Муравьиная кислота – HCOOH

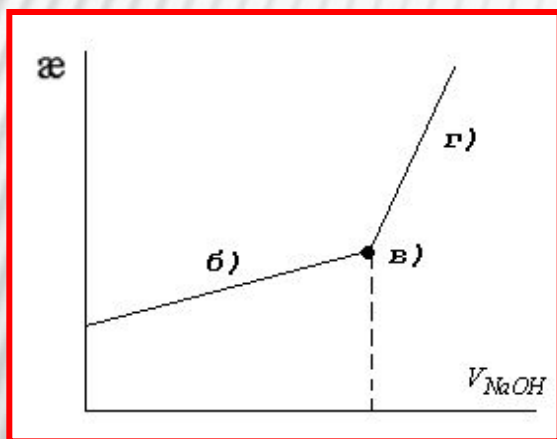


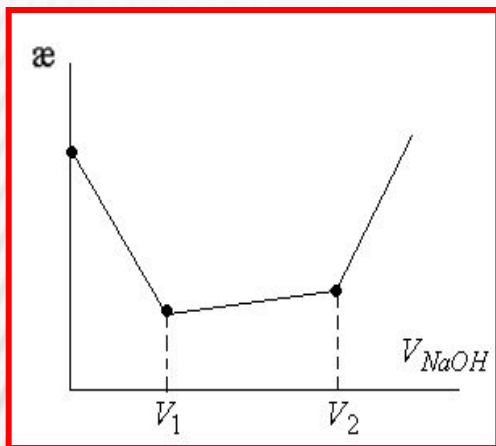
плохая диссоциация – плохая электропроводность.

б) $\text{HCOOH} + \text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{HCOO}^- + \text{Na}^+$ - слабое возрастание электропроводности за счет Na^+ и CH_3COO^-

в) в точке эквивалентности $C_{\text{OH}^-} = C_{\text{H}_3\text{O}^+}$

г) NaOH избыток, возрастание электропроводности за счет и OH^- - ионов.





3) Титрование смеси двух кислот.

Вначале титруется сильная кислота, а затем слабая кислота.

Например, смесь $\text{HCl} + \text{HCOOH}$.

V_1 – объем, пошедший на титрование HCl

$(V_2 - V_1)$ – объем щелочи, пошедший на титрование HCOOH .

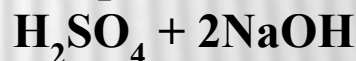
$$C_{\text{NaOH}} V_1 = V_{\text{пробы}} C_{\text{HCl}}$$

$$C_{\text{HCl}} = C_{\text{NaOH}} \frac{V_1}{V_{\text{пробы}}} \quad C_{\text{HCOOH}} = C_{\text{NaOH}} \frac{(V_2 - V_1)}{V_{\text{пробы}}}$$

4) Титрование смеси кислоты и соли

Смесь: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$

Первый участок титрования:



V_1 – объем пошедший на титрование H_2SO_4

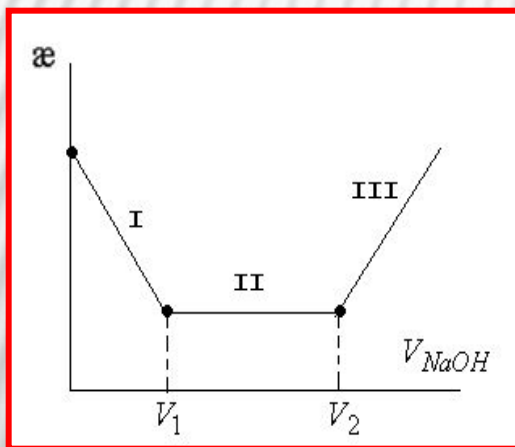


Второй участок титрования:



Электропроводность практически не меняется, т.к. ионы $(\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-})$ заменяются на $(2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-})$.

Третий участок титрования: накопление гидроксид ионов, электропроводность возрастает



3. Ионные равновесия в растворах электролитов

3.1. Термодинамическая константа диссоциации растворов электролитов

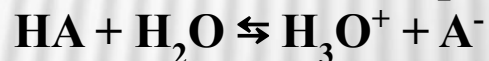
Константа равновесия любого химического процесса, в том числе и диссоциации, выраженная через активность, записывается следующим образом:

$$K_a = \prod_i \left(\frac{a_i}{[a]} \right)_{равн}^{v_i} = \exp \left(- \frac{\sum_i v_i M_i^{cm}}{RT} \right)$$

Из уравнения изотермы химической реакции активность иона

$$a_i = \gamma_i^{(C)} \cdot C_i \qquad K_a = f(T)$$

Диссоциация одноосновной кислоты в водном растворе:



Протон H^+ в природе не существует, в водных растворах он всегда гидратирован молекулами воды и существует в виде иона гидроксония

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Обычно в растворах $C_{0,1} \gg C_{0,2}$, т.е. концентрация растворителя значительно больше концентрации растворенного вещества.

$$K_a \cdot a_{H_2O} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}$$

$$K_{дисс} = K_a \cdot a_{H_2O}$$

$K_{дисс}$ включает в себя произведение $K_{равн.}$ на активность воды

$$K_{дисс} = \frac{\left(C_{H_3O^+} \cdot \gamma_{H_3O^+}^{(C)} \right) \left(C_{A^-} \cdot \gamma_{A^-}^{(C)} \right)}{C_{HA} \cdot \gamma_{HA}}$$

$$K_{дисс} = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{H_3O^+}^{(C)} \cdot \gamma_{A^-}^{(C)}}{\gamma_{HA}}$$

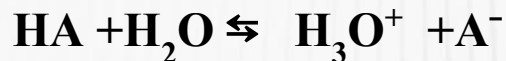
$$K_{дисс} = K_C \cdot \left(\gamma_{H_3O^+}^{(C)} \cdot \gamma_{A^-}^{(C)} \right)$$

Для одноосновной кислоты

$$\gamma_{\pm}^2 = \gamma_{H_3O^+}^1 \cdot \gamma_{A^-}^1$$

$$K_{дисс} = K_C \cdot \gamma_{\pm}^2$$

K_c – концентрационная константа диссоциации, которая зависит от C , T и природы растворителя. Выразим K_c через степень электролитической диссоциации α :



$t=0$	$C_{0,2}$	0	0
$t = t_{разн}$	$(C_{0,2} - x)$	x	x
$t = t_{разн}$	$(C_{0,2} - C_{o,2}\alpha) =$ $= C_{o,2}(1 - \alpha)$	$\alpha C_{0,2}$	$\alpha C_{0,2}$

Степень диссоциации электролита

$$\alpha = \frac{x}{C_{0,2}}$$

$$K_c = \frac{(\alpha \cdot C_{o,2})^2}{C_{o,2}(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C_{o,2}}{1 - \alpha}$$

Это уравнение является законом разведения Оствальда.

Значение константы K_c можно определить экспериментальным путем по значению α :

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

λ_∞ рассчитывают по уравнению Кольрауша:

$$\lambda_\infty = z_+ \cdot \lambda_{\infty,+} + z_- \cdot \lambda_{\infty,-}$$

λ_V определяется кондуктометрическим методом.

$$\lg K_{\text{дисс}} = \lg K_c + 2 \lg \gamma_{\pm}^{(C)}$$

Значение $\lg \gamma_{\pm}^{(C)}$ определяют по уравнению Дебая - Хюккеля

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ \cdot z_-| \sqrt{J}$$

$$z_+ = z_- = 1$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \sqrt{J}$$

$$J = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 = \frac{1}{2} (\alpha \cdot C_{o,2} + \alpha \cdot C_{o,2}) = \alpha \cdot C_{o,2}$$

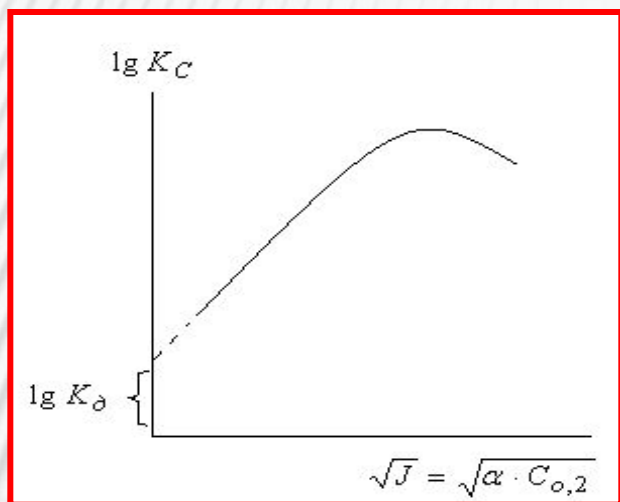
$$\lg \gamma_{\pm} = -A \sqrt{\alpha \cdot C_{o,2}}$$

$$\lg K_\partial = \lg K_C - 2A \sqrt{\alpha \cdot C_{o,2}}$$

$$\lg K_c = \lg K_\partial + 2A \sqrt{\alpha \cdot C_{o,2}}$$

Рассчитав ионную силу раствора и экспериментально определив K_c , можно найти величину $K_{\text{дисс.}}$.

Найденная константа $K_{\text{дисс.}}$ экстраполирована на нулевую точку, при которой $J=0$



$$K_{\text{дисс.}} = f(T, P, \text{природа растворителя})$$

$$K_c = f(P, T, C, \text{природа растворителя}), K_{\text{дисс.}} \neq f(C)$$

В справочниках приводятся значения $pK = -\lg K_{\text{дисс.}}$

Для кислот – pK_a (или pK_A)
Для оснований pK_b (или pK_B)

pK_A или pK_B – показатель константы диссоциации кислоты и основания.

$pK = 9 \div 16$ – очень слабые электролиты,

$pK = 3 \div 9$ – слабые электролиты,

$pK \leq 3$ – умеренно слабые электролиты.

Кислотно-основная теория Бренстеда

Согласно теории протолитических равновесий Аррениуса кислотой (НА) является соединение, диссоциирующее на протоны H^+ и кислотный остаток:

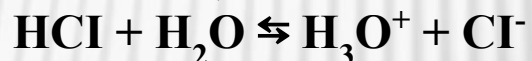


а основанием является соединение, диссоциирующее на катионы металла и ионы гидроксила:



Более широкую практику кислотно-основных равновесий дает теория Бренстеда. Согласно этой теории кислота – донор протона, основание – акцептор протона. При протолитическом равновесии образуются кислотно-основные пары.

Например, в реакции (диссоциация)



молекула HCl – кислота, H_2O – основание.

В определенных условиях ион H_3O^+ может отдать Cl^- - иону протон. В этом случае H_3O^+ - кислота, а ион Cl^- - основание, сопряженное с HCl .

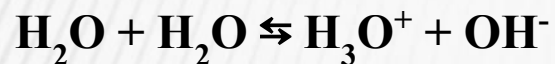


Одно и тоже вещество в определенных условиях может проявлять кислотные или основные свойства.

Например, уксусная кислота является кислотой по отношению к воде и основанием по отношению к более сильной серной кислоте, принимая от нее протон.

3.2. Диссоциация воды. Ионное произведение воды

Вода – это довольно слабый электролит. Рассмотрим диссоциацию воды:



$$\begin{array}{ccc} C_0 - x & x & x \\ C_0(1-\alpha) & C_0 \alpha & C_0 \alpha \end{array}$$

$$K_{\partial} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

$$K_{\partial} = K_a \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \gamma_+$$

$$a_{\text{OH}^-} = C_{\text{OH}^-} \cdot \gamma_- \quad \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \quad \gamma_+ \cdot \gamma_- = \gamma_{\pm}^2$$

$$K_{\partial} = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_{\partial} = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \gamma_{\pm}^2$$

По уравнению Дебая – Хюккеля $\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ \cdot z_-| \sqrt{J}$

$$\left. \begin{array}{l} \lg \gamma_{\pm} = -A \sqrt{J} \\ J = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 = C_i \end{array} \right\} \text{ для } H_2O$$

$C \rightarrow 0$; Ионная сила воды $J_{H_2O} \rightarrow 0$ $\ln \gamma_{\pm, H_2O} \rightarrow 0$

K_{∂} определяется концентрацией H_2O .

$$K_{\partial} \cdot C_{H_2O} = K_W = C_{H_3O^+} \cdot C_{OH^-} \quad - \text{ это ионное произведение воды.}$$

Константа диссоциации H_2O при $18^{\circ}C = 1,1 \cdot 10^{-16}$

$$K_W = K_{\partial} \cdot C_{H_2O} = 1,1 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 0,61 \cdot 10^{-14}$$

K_w – безразмерная величина.

Ионное произведение H_2O зависит от T , т.к. сильно изменяется диэлектрическая проницаемость воды.

$$K_w^{25} = 1 \cdot 10^{-14} \quad [\text{в шкале моль/л}]$$

$$K_w^{25} = 1 \cdot 10^{-8} \quad [\text{в шкале моль/м}^3]$$

t, °C	0	18	25	50	100
$K_w \cdot 10^{14}$	0,11	0,61	1,008	5,47	59

В чистой воде $C_{H_3O^+} = C_{OH^-} = \sqrt{K_W} = 10^{-7}$ **моль/л**

Зоренсоном был введен водородный показатель рН как

$$pH = -\lg C_{H_3O^+}$$

$$pH = -\lg a_{H_3O^+}$$

От значений K_w рассчитывается шкала pH .

$pH=7$ – нейтральная среда

$pH<7$; $a_{H_3O^+} > 10^{-7}$ - кислая среда

$pH>7$; $a_{H_3O^+} < 10^{-7}$ - щелочная среда

Несмотря на использование системы СИ при определении pH используется концентрация в [моль/л].

Раздел 2. Гальванический элемент

2.1. ЭДС электрохимической системы. Электродный потенциал

Электрохимическая цепь – представляет собой систему, состоящую из различных фаз, через границу раздела которых проходят заряженные частицы, что вызвано стремлением системы к термодинамическому равновесию. При этом на границе раздела фаз возникают скачки потенциалов. ЭДС электрохимической цепи равно сумме скачков потенциалов на границе раздела фаз.

Электрохимические цепи состоят из нескольких последовательно соединенных электродов, концевыми фазами являются металлы. ЭДС элемента или цепи может быть измерена как разность потенциалов фаз, находящихся на концах цепи.

Для электрохимической цепи рассматриваются три основных типа скачков потенциалов:

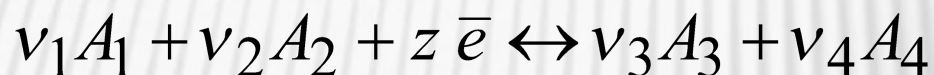
1. Скачок потенциала на границе металл - металл – контактный скачок потенциала;
2. Скачок потенциала на границе металл - раствор – электродный скачок потенциала;
3. Диффузионный скачок потенциала на границе раствор - раствор.

$$E = \psi_{M/M_1} + \psi_{M_1/L_1} + \psi_{L_1/L_2} + \psi_{L_2/M_2} + \psi_{M_2/M}$$

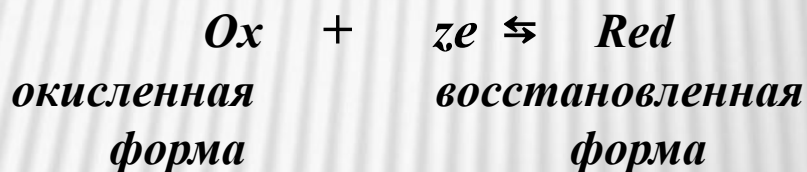
Где L_1 и L_2 – два раствора электролита, в которые опущены электроды, изготовленные из металлов M_1 и M_2 .

При переходе через границу раздела фаз раствор - металл заряженных частиц (ионы, электроны) происходит электрохимическая реакция, на границе их раздела возникает двойной электрический слой, которому соответствует скачек потенциала.

Электродные процессы представляют собой окислительно-восстановительные реакции вида:



Если в электродном процессе участвует одно вещество, то запись проще:



Электродные потенциалы на границе раствор - металл экспериментально определить невозможно. Поэтому электродный потенциал принято считать равным ЭДС цепи, составленной из водородного (слева) и данного электрода (справа).

Водородный электрод взят в стандартном состоянии $a_{H^+} = 1$ парциальное давление газа равно нормальному атмосферному $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па. Его потенциал при любой температуре условно принят равным нулю.

Причинами возникновения потенциала на границе металл - раствор являются:

1. ионизация атомов металла на ионы и электроны внутри металла;
2. сольватация ионов металла, находящихся на его поверхности, при соприкосновении с раствором L.

1.Строение ДЭС на границе раствор-металл

Двойной электрический слой создается электрическими зарядами, находящимися на металле ионами противоположного заряда (противоионами), ориентированными у поверхности электрода.

Формулирование ионной обкладки ДЭС происходит за счет электростатических сил и сил теплового движения, за счет последних сил ДЭС приобретает размытое диффузное строение. В создании ДЭС существенная роль принадлежит специфической абсорбции ионов.

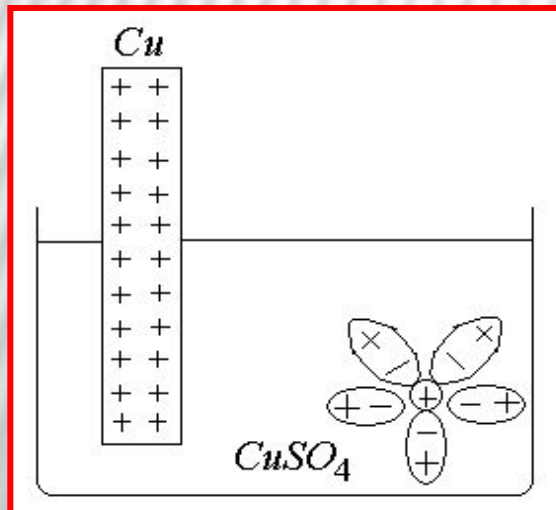
2.2. Строение ДЭС на границе раствор-металл

Под строением ДЭС понимают распределение зарядов в его ионной обкладке. (Гельмгольц, Штерн, Фрумкин).

ДЭС состоит из двух частей:

1. Плотная или гельмгольцевская часть, образованная ионами, плотно подошедшими к поверхности металла (10^{-8} см);
2. Диффузная часть, созданная ионами, находящимися от металла на расстоянии большем радиуса сольватированного иона (10^{-7} - 10^{-3} см).

Рассмотрим пример: Проводник I рода (Cu) поместили в раствор CuSO_4 (проводник II рода).



Металл: в узлах кристаллической решетки находятся ионы меди, расположенные упорядоченно. В растворе электролита и у поверхности ионы Cu^{2+} покрыты сольватной оболочкой из молекул воды.

При равновесии

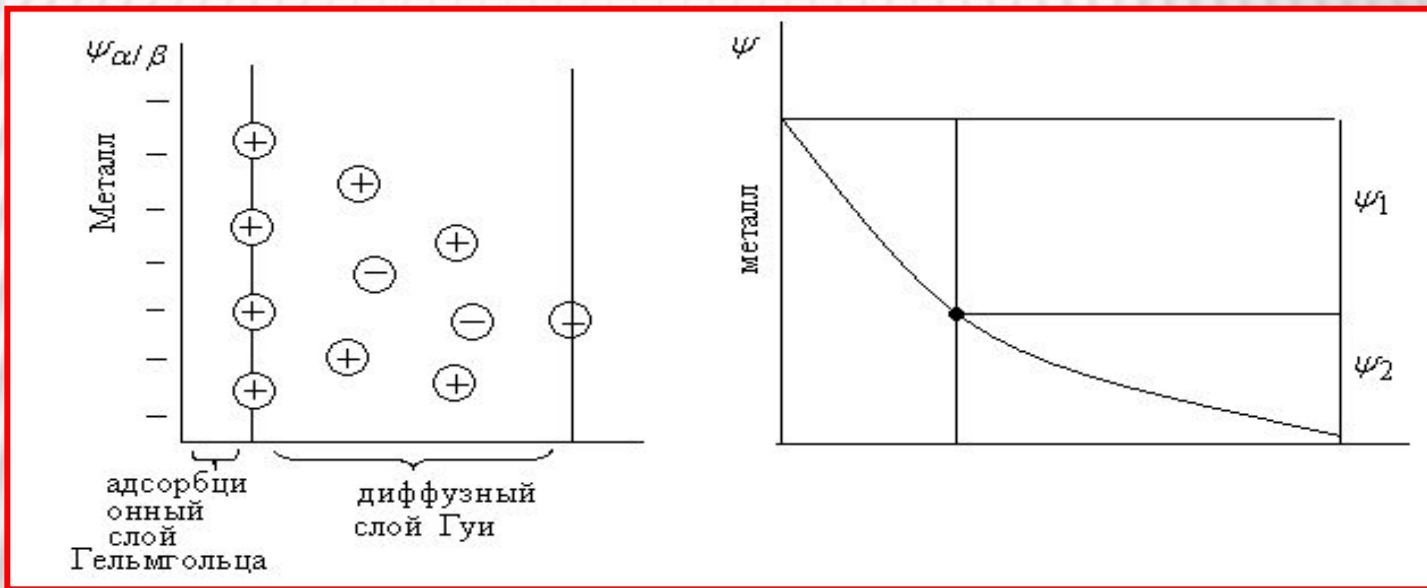
$$\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{кр}} = \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{р-р}}$$

Рассмотрим два случая:

1) $\mu_+^{kp} > \mu_+^{p-p}$, т.е. химический потенциал катиона в кристаллической решетке больше химического потенциала катиона в растворе.

В этом случае ионы металла из твердого тела (проводника I р.) будут переходить в раствор до тех пор, пока: $\mu_+^{kp} = \mu_+^{p-p}$

Поверхность металла заряжается отрицательно.



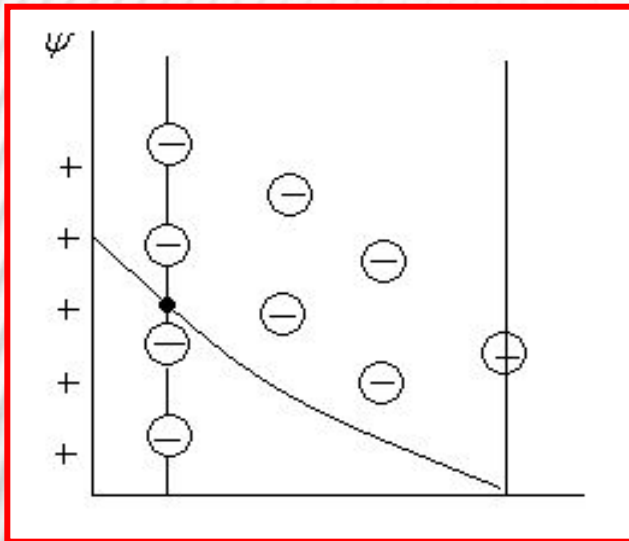
ψ – потенциал на границе металл - раствор

ψ_1 – падение потенциала в плотном слое

ψ_2 – падение потенциала в диффузной части.

ДЭС представляет собой как бы обкладку конденсатора.

2) $\mu_+^{kp} < \mu_+^{p-p}$. Ионы из раствора переходят на поверхность металла, заряжая ее положительно.



**ДЭС возникает всегда на границе:
проводник I рода – проводник II рода.**

В целом ДЭС электронейтрален, его толщина зависит от концентрации раствора, заряда металла и температуры.

В концентрированных растворах диффузная часть практически отсутствует.

2.3. Устройство и изображение гальванического элемента

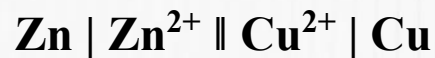
Гальваническим элементом называется любое устройство, дающее возможность получать электрический ток за счет проведения той или иной химической реакции.

Химические гальванические элементы состоят из неодинаковых электродов, на которых протекают различные по своей химической природе реакции.

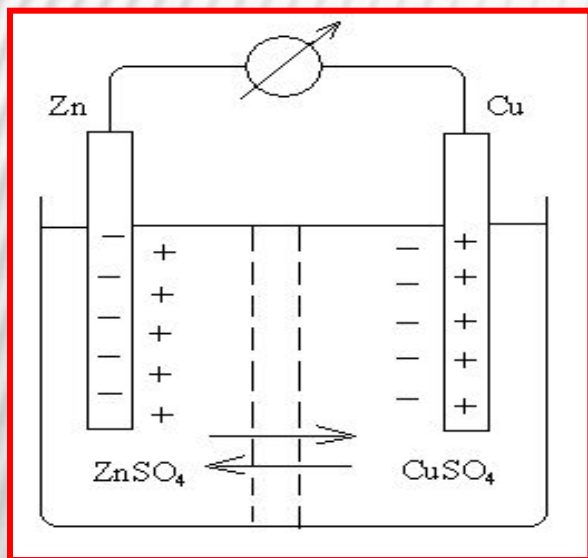
Элементы, состоящие из двух одинаковых электродов, называются концентрационными. В этих элементах в электрическую энергию превращается работа выравнивания активностей окисленной и восстановленной форм реагирующего вещества в обоих электролитах.

Элементы, в которых общий раствор электролита, называются элементами без переноса. У них отсутствует диффузный скачок потенциала. В противном случае говорят об элементах с переносом, когда происходит перенос ионов на границе контакта двух различных растворов.

Рассмотрим устройство химического ГЭ на примере элемента Даниеля-Якоби:



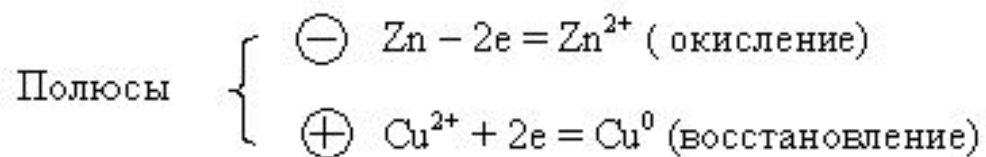
Обычно в ГЭ слева записывается полуэлемент, у которого более электроотрицательный электродный потенциал. ГЭ обычно состоит из двух проводников I рода (электродов), опущенных в растворы своих электролитов (Cu в CuSO_4 , Zn в ZnSO_4). Между электролитами устанавливается полупроницаемая мембрана. К медному и цинковому электродам припаиваются медные провода.



Через полупроницаемую перегородку проникают ионы SO_4^{2-}

Замкнем цепь между двумя электродами гальванометром, происходит движение электронов, которые вызывают процесс окисления на цинковом электроде и восстановление на медном электроде.

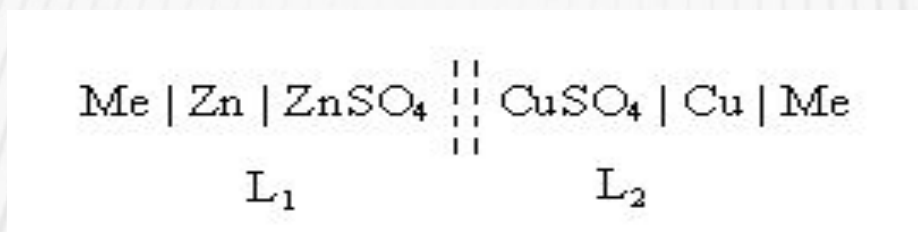
Два эти процесса пространственно разделены



$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+}$ - суммарная окислительно-восстановительная реакция.

При протекании окислительно-восстановительной реакции возникает ЭДС гальванического элемента, во внешней цепи появляется ток.

Схема разомкнутой цепи ГЭ:



Величина ЭДС равна сумме скачков потенциалов на границах раздела фаз.

$$E = \psi_{\text{Me}/\text{Zn}} + \psi_{\text{Zn}/\text{L}_1} + \psi_{\text{L}_1/\text{L}_2} + \psi_{\text{L}_2/\text{Cu}} + \psi_{\text{Cu}/\text{Me}}$$

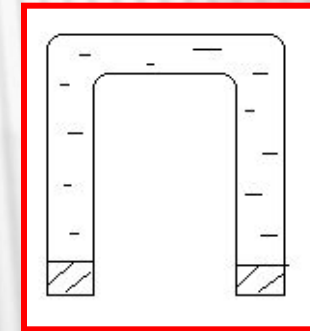
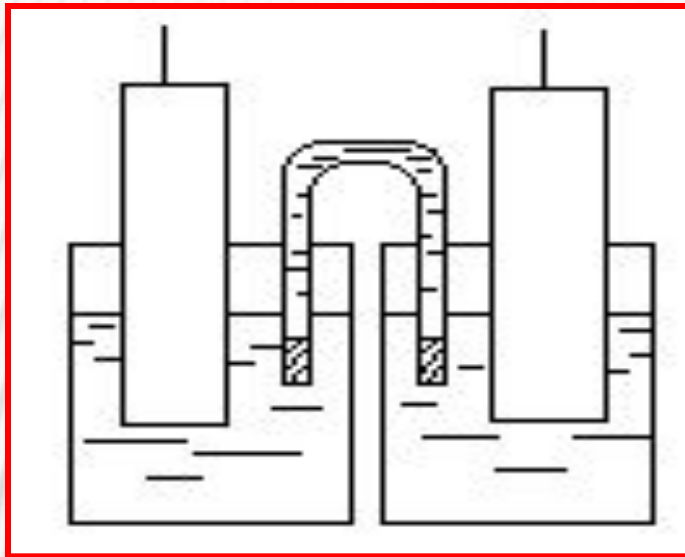
$\psi_{\text{Cu}/\text{Zn}} = \psi_{\text{Me}/\text{Zn}} + \psi_{\text{Cu}/\text{Me}}$ – контактный скачок потенциала.

$\psi_{\text{Zn}/\text{L}_1}$ и $\psi_{\text{L}_2/\text{Cu}}$ – электродные скачки потенциала.

$\psi_{\text{L}_1/\text{L}_2}$ – жидкостный скачок потенциала. Если растворитель вода – диффузный скачок потенциала.

$$\Psi_{L_1 / L_2}$$

может быть пренебрежительно снижен при использовании солевого моста – этот процесс называется **элиминирование**.

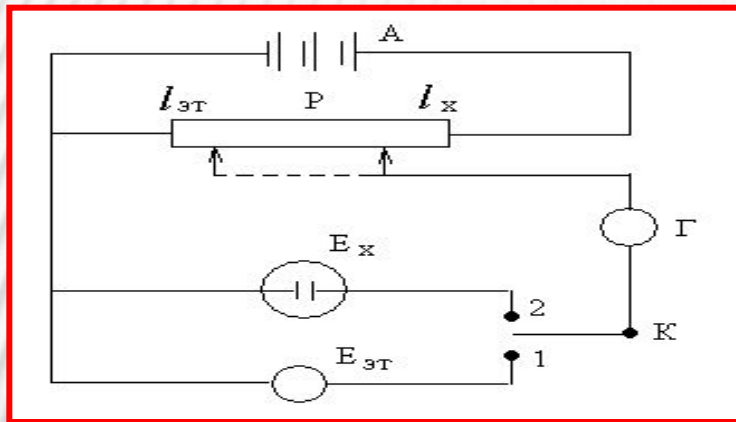


Солевой мост представляет собой U- образную трубку, заполненную электролитом с одинаковой подвижностью катиона и аниона, и закрытую пробкой из проницаемого материала.

2.4. Компенсационный метод измерения ЭДС

Измерение ЭДС гальванического элемента компенсационным методом проводится при использовании потенциометра. Источником постоянного тока с известной ЭДС служит аккумулятор.

Схема измерения ЭДС компенсационным методом.



А – аккумулятор

Р – потенциометр

Г – гальванометр

К – переключатель

$E_{\text{эт}}$ – эталонный ГЭ (элемент Вестона)

E_x – элемент с неизвестной разностью потенциалов.

Рассчитывают значение E_x по формуле

$$E_x = E_{\text{эт}} \frac{l_x}{l_{\text{эт}}}$$

Определение ЭДС проводят относительно эталонного элемента Вестона, значение ЭДС которого мало зависит от температуры. $E_{\text{эт}, 25} = 1,018 \text{ В}$

2.5. Термодинамика гальванического элемента

Любой самопроизвольный процесс, протекающий при постоянном давлении и температуре, сопровождается уменьшением энергии Гиббса, которое равно максимально полезной работе, электрической работе.

$$\Delta G_{P,T} < 0; \quad -\Delta G_{P,T} = W; \quad -\Delta G_{P,T} = z F E$$

По уравнению Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G_{P,T} = \Delta H_{P,T} + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P$$
$$-z F E = \Delta H_{P,T} + T \left[\frac{\partial (-z F E)}{\partial T} \right]_P$$

Величины Z и $F \neq f(T)$, тогда

$$-z F E = \Delta H_{P,T} - z F T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

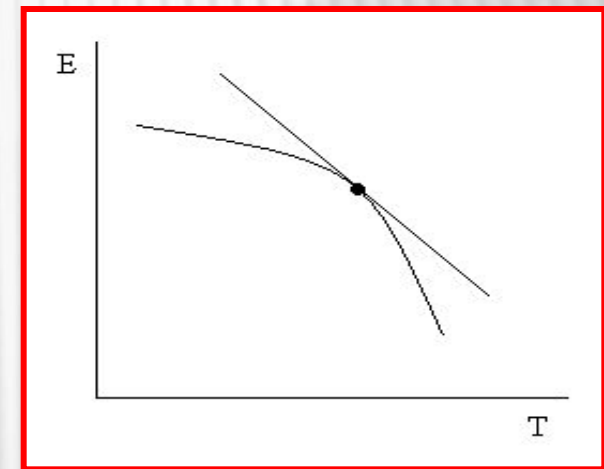
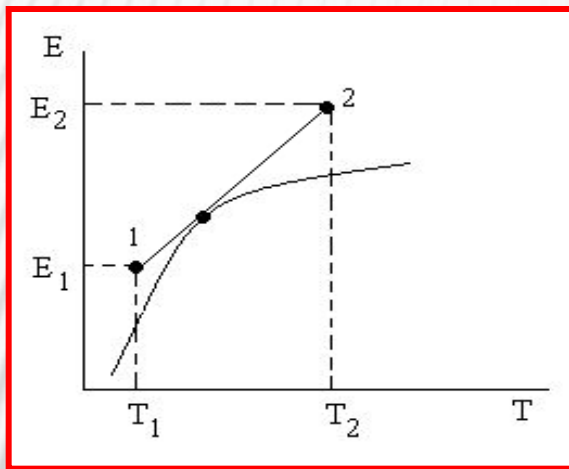
$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ – температурный коэффициент E гальванического элемента

$$\Delta H_{P,T} = -zF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right]$$

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = z F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

Измерение ЭДС гальванического элемента можно проводить компенсационным методом при любой температуре.

С увеличением температуры ЭДС увеличивается нелинейно.



$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P > 0; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = 10^{-4} \div 10^{-5} \frac{B}{град.K}$$

$$tg \alpha = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1}$$

**Электрическая работа больше
теплового эффекта реакции.**

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P < 0$$

электрическая работа меньше

$$\Delta H_{P,T}$$

2.6. Вывод уравнения Нернста для расчета ЭДС гальванического элемента

Изменение энергии Гиббса в ходе химического процесса:

$$\Delta G_{P,T} = \sum \nu_i \mu_i \quad \mu_i = \mu_i^o(P,T) + RT \ln a_i$$

$$\Delta G_{P,T} = \sum_i \nu_i \mu_i^{cm} + RT \ln \Pi (a_i)^{\nu_i}$$

Изменение энергии Гиббса в ходе электрохимической реакции $\Delta G_{P,T} = -z F E$

$$E = -\frac{\sum \nu_i \mu_i^{cm}}{z F} - \frac{RT}{z F} \ln \Pi (a_i)^{\nu_i}$$

Постоянная величина при заданных давлении и температуре, она называется стандартная ЭДС гальванического элемента – E_0 и определяется только природой реакции.

$$E_0 = -\frac{\sum \nu_i \mu_i}{z F}$$

Исходя из изотермы химической реакции, можно записать выражение для E_0 :

$$\Delta G_{P,T} = -RT \ln K_a + RT \ln \prod (a_i)^{\nu_i}$$

$$E_o = \frac{RT}{zF} \ln K_a \Rightarrow K_a = \exp\left(\frac{E_o z F}{RT}\right)$$

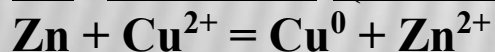
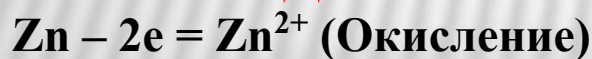
$$E = E_o - \frac{2,3 RT}{z F} \lg \prod (a_i)^{\nu_i}$$

R, T, F не зависят от природы реакции, вводится *const*:

$$b = \frac{2,3 RT}{F}$$

$$b = \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298,15}{96500} = 0,059 \text{ В} \quad E = E_o - \frac{b}{z} \lg \prod (a_i)^{\nu_i}$$

Для гальванического элемента Даниэля-Якоби:



$$E_o = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^o - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^o; \quad E = E^o - \frac{b}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$