

*Краткий конспект
лекций
по
Физической химии
СПбГУ, Институт химии,
II курс,
основная образовательная программа
бакалавриата
по направлению 04.03.01
<<Химия>>
Органико-аналитическая траектория*

Часть 2, лекции 18 – 30

Раздел II. Двухкомпонентные и многокомпонентные системы.

Глава 5 Термодинамическое учение о химическом равновесии

Глава 6 Растворы электролитов и электрохимические системы

А.А.Киприанов

01.09.2021

Решением методической комиссии по УГСН 04.00.00 Химия Института Химии СПбГУ от «21» января 2022 г., протокол № 05/2.1/04-03-2 рекомендовано в качестве учебного пособия для студентов 2 курса бакалавриата Института химии СПбГУ

Рецензенты:

д.х.н., проф. И.А. Соколов (Институт машиностроения, материалов и транспорта СПбПУ (Политехнический университет));

к.х.н., ст.науч.сотр. Т.Д. Шигаева (Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН (НИЦЭБ РАН - СПб ФИЦ РАН))

АННОТАЦИЯ

Учебное пособие «Краткий конспект лекций по Физической химии, часть 2 (электронная версия)», составлено ст. преп. Киприановым А.А. и предназначено для студентов химического факультета СПбГУ, проходящих обучение по курсу «Физическая химия», направление 04.03.01 "Химия" основная образовательная программа бакалавриата, траектория 1.

Пособие содержит основные формулы, определения, формулировки, иллюстрации, воспроизводимые лектором при изложении учебного материала; остальную содержательную часть лекций обучающиеся конспектируют самостоятельно. Пособие является неотъемлемой частью лекционного курса и не предназначено для самостоятельного его освоения.

Весь представленный материал разбит, в соответствии с ПУД «Физическая химия», на 13 лекций (26 часов) и изложен на 95 страницах в формате pdf-файла. Конспект содержит 48 графических схем, рисунков, графиков, созданных автором на основании справочных и литературных данных.

Программа курса (часть 2)

Лекция 18

Глава 5. Термодинамическое учение о химическом равновесии.

§ 1. Условия химического равновесия. Химическая переменная. Химическое сродство.

Лекция 19

§ 2. Закон действующих масс. Уравнение изотермы-изобары химической реакции.

Лекция 20

§ 3. Влияние температуры на химическое равновесие.

§ 4. Зависимость стандартного химического сродства и константы равновесия химической реакции от давления.

§ 5. Примеры равновесий химических реакций.

Лекция 21

§ 6. Методы расчета химических равновесий.

п.1. Метод комбинирования реакций.

п.2. Химическое равновесие и тепловой закон. Применение Теплового закона Нернста к газовым и гетерогенным реакциям. Расчет равновесий по абсолютным значениям энтропии. Третье начало термодинамики.

Лекция 22

Глава 6. Растворы электролитов и электрохимические системы.

§ 1. Растворы электролитов. Первичное описание свойств.

п.1. Экспериментальные доказательства существования ионов в растворах электролитов.

п.2. Основные положения теории электролитической диссоциации С. Аррениуса.

п.3. Ион-дипольные взаимодействия в растворах электролитов, Взаимодействие электролита с растворителем. Истинные и потенциальные электролиты.

Сольватация ионов. Влияние ионов на структуру растворителя.

§ 2. Термодинамические функции сольватации.

§ 3. Энергия сольватации. Теория М.Борна. Развитие теорий сольватации.

Лекция 23

§ 4. Термодинамические свойства растворов электролитов.

- п.1. Электрохимический потенциал. Химические потенциалы ионов и электролита.
- п.2. Выбор стандартного состояния.

§ 5. Ион–ионные взаимодействия в растворах электролитов. Экспериментальное определение коэффициентов активности. Ионная сила раствора.

Лекция 24

§ 6. Термодинамические основы теории межйонного взаимодействия.

Электростатическая теория сильных электролитов. Модель, вывод основного уравнения, его решение, вывод уравнения для коэффициентов активности. Уравнение Дебая-Хюккеля второго приближения.

Лекция 25

§ 7. Неравновесные явления в растворах электролитов.

- п.1. Электропроводность растворов электролитов: удельная, эквивалентная. Определения, зависимость от концентрации.

Лекция 26

- п.2. Числа переноса и методы их определения: метод Гитторфа, метод движущейся границы.

Лекция 27

- п.3. Предельная электропроводность ионов. Правило Вальдена –Писаржевского. Зависимость подвижности, электропроводности и чисел переноса от концентрации. Уравнение Дебая-Хюккеля-Онзагера. Правило Кольрауша. Эффекты Вина, Дебая – Фалькенгагена.

Лекция 28

§ 8. Электрохимические системы.

- п.1. Основы электрохимической термодинамики. Равновесие на границе электрод-раствор. Понятия Вольта-, Гальвани –потенциала.

Лекция 29

- п.2. Равновесие в электрохимической цепи.
- п.3. Диффузионный потенциал.
- п.4. Окислительно-восстановительные полуреакции и понятие электродного потенциала.
- п.5. Классификация электродов.

Лекция 30

- п.6. Классификация электрохимических цепей: физические, химические, концентрационные.
- п.7. Ионоселективные электроды.

А.Кирианов_PhysChem

Лекция 18

Глава 5. Термодинамическое учение о химическом равновесии.

Химическое сродство (*chemical affinity*):

Ю.Томсен (1853), П.

Э. М. Бертло (1867): *химические реакции самопроизвольно протекают в направлении выделения теплоты.*

Сродство по Бертло: $-\Delta H$,
"истинное" сродство: $-\Delta G$ } $-\Delta G = -\Delta H + T\Delta S$, т.е. совпадают в двух случаях:

- 1) при $\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = 0$, когда реакция протекает без изменения энтропии, иначе, максимальная полезная работа, которую можно получить при проведении реакции не зависит от температуры
- 2) при $T = 0$ ($T \rightarrow 0$)

Принцип Бертло-Томсена можно применять для оценки направления процесса при невысоких температурах, в конденсированных средах.

§ 1. Условия химического равновесия. Химическая переменная. Химическое сродство.

Пример

Газофазная реакция: $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(g)}$

$$\begin{aligned} \vec{v}_1 &= k_1 \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}, \\ \vec{v}_2 &= k_2 \cdot C_{\text{HI}}^2, \end{aligned} \quad \text{при равновесии} \quad \vec{v}_1 = \vec{v}_2 = v_{\text{равн.}}; \quad K_{\text{равн.}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}}.$$

Химические реакции протекают как термодинамически равновесные процессы.

Используем величину ΔG как меру сродства:

$$G(T, p, n_1, \dots, n_k)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_j} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_j} \cdot dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{j \neq i}} \cdot dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Изменения чисел моль компонентов в закрытой системе, где протекает химическая реакция, не являются независимыми.

Уравнение материального баланса:
$$\sum_{i=1}^k \nu_i \cdot A_i = 0$$

или
$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \dots$$

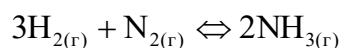
$$\frac{dn_1}{-\nu_1} = \frac{dn_2}{-\nu_2} = \dots = \frac{dn'_1}{\nu'_1} = \frac{dn'_2}{\nu'_2} = \dots, \text{ т.е. при любом числе участников химической реакции}$$

перераспределение масс в закрытой системе можно выразить с помощью единственной

переменной
$$\frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi. \quad (18.1)$$

- | | |
|---------------------------------------|---|
| ξ (кси) - химическая переменная, | - характеризует глубину протекания химического процесса; |
| - число пробегов реакции, | - показывает массу каждого компонента, вступившего во взаимодействие, |
| - степень полноты протекания реакции, | выраженную в условных единицах. |
| - координата реакции. | |

Пример



Изменение химической переменной на единицу $d\xi = 1$ означает, что из реакционной смеси исчезают 3 моль H_2 ($dn_{\text{H}_2} = \nu_{\text{H}_2} \cdot d\xi = (-3) \cdot 1$) и

1 моль N_2 ($dn_{\text{N}_2} = \nu_{\text{N}_2} \cdot d\xi = (-1) \cdot 1$) и

появляются 2 моль NH_3 ($dn_{\text{NH}_3} = \nu_{\text{NH}_3} \cdot d\xi = 2 \cdot 1$).

Зададим интервал изменения химической переменной: $0 \leq \xi \leq 1$

$\xi = 0$ - соответствует системе, в которой представлены все исходные вещества и отсутствует хотя бы один продукт реакции;

$\xi = 1$ - соответствует системе, в которой представлены все продукты реакции и отсутствует хотя бы одно исходное вещество.

Величина ξ условна, фактическим переменными являются массы компонентов (числа моль) и их изменения.

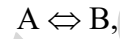
Запишем термодинамические соотношения через независимые переменные:

$$G(T, p, n_1, \dots, n_k) \Rightarrow G(T, p, \xi) \quad dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k v_i \mu_i d\xi;$$

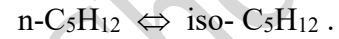
$$(dG)_{T,p} = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i d\xi; \quad (18.2)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i. \quad (18.3)$$

Для простейшей химической реакции (изомеризации):



пример:



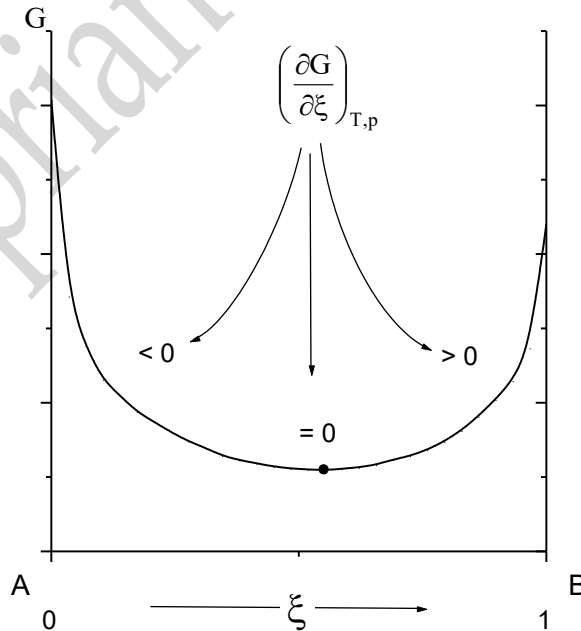
$$(dG)_{T,p} = (\mu_B - \mu_A) d\xi; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \mu_B - \mu_A \quad - \quad \text{наклон зависимости } G = G(\xi) \text{ при}$$

$$T, p = \text{const.}$$

Для самопроизвольной химической реакции $(dG)_{T,p} < 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^k v_i \mu_i < 0;$

$$(\mu_B - \mu_A) < 0 \Rightarrow \mu_B < \mu_A,$$

т.е. реакция протекает самопроизвольно в сторону увеличения содержания компонента с меньшим значением химического потенциала.



их полные дифференциалы:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\xi} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} d\xi;$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,\xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,\xi} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} d\xi;$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi;$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi;$$

дифференциалы из объединенного уравнения I, II начал:

$$dU = TdS - pdV - \omega'_{\max};$$

$$dH = TdS + Vdp - \omega'_{\max};$$

$$dF = -SdT - pdV - \omega'_{\max};$$

$$dG = -SdT + Vdp - \omega'_{\max}.$$

ω'_{\max} - максимальная полезная работа, совершаемая при обратимом протекании химического процесса; для систем, в которых имеют место химические превращения, в качестве полезной принимают химическую работу, в результате совершения которой происходит перераспределение масс компонентов.

$$-\omega'_{\max} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} d\xi = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} d\xi = \left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi;$$

$$A \equiv -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} \quad (18.5)$$

A – химическое сродство - функция мгновенного состояния системы при течении химической реакции;
- характеристика способности веществ к химическому превращению; отражает движущую силу перераспределения компонентов за счет химической реакции.

$$\Rightarrow \omega'_{\max} = A \cdot d\xi \quad (18.6)$$

- работа, как произведение фактора интенсивности (A) на фактор емкости (dξ)
или [СИЛА]x[ПУТЬ].

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV - Ad\xi; & (dU)_{v,s} &= -Ad\xi; \\ dH &= TdS + Vdp - Ad\xi; & (dH)_{p,s} &= -Ad\xi; \\ dF &= -SdT - pdV - Ad\xi; & (dF)_{v,T} &= -Ad\xi; \\ dG &= -SdT + Vdp - Ad\xi. & (dG)_{p,T} &= -Ad\xi. \end{aligned} \Rightarrow \quad (18.7)$$

- изменения термодинамических потенциалов равны химической работе, которая приобретает свойства функции состояния, т.е. становится независимой от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.

Химическое сродство может выступать в качестве критерия возможности протекания реакции в заданном направлении:

для закрытой системы самопроизвольный процесс сопровождается убылью термодинамических потенциалов при закрепленной паре естественных переменных

$$\left. \begin{aligned} (dU)_{v,s} < 0 \\ (dH)_{p,s} < 0 \\ (dF)_{v,T} < 0 \\ (dG)_{p,T} < 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow -Ad\xi < 0 \quad \begin{cases} d\xi > 0 \\ A > 0 \end{cases}$$

$$A > 0$$

положительное сродство является критерием возможности самопроизвольного протекания химической реакции.

При наступлении в системе состояния равновесия, т.е. когда работа по перераспределению масс компонентов совершена, потенциалы приобретают минимальные значения, а их изменения равны нулю.

$$A = 0$$

условие равновесия произвольной химической реакции при постоянстве одной из пар переменных.

Воспользуемся определением химического потенциала:

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}},$$

$$\Rightarrow \left. \begin{aligned} (dX)_{\alpha, \beta} &= \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \\ \text{согласно (18.5): } (dX)_{\alpha, \beta} &= -Ad\xi \end{aligned} \right\} \Rightarrow A = -\sum_i \nu_i \mu_i \quad (18.8)$$

Поскольку при равновесии $A = 0 \Rightarrow$

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

**- условие равновесия
химической реакции при
закрепленной паре
естественных переменных.**

$V, S = \text{const}$ или

$p, S = \text{const}$ или

$V, T = \text{const}$ или

$p, T = \text{const}$

Лекция 19

§ 2. Закон действующих масс. Уравнение изотермы-изобары химической реакции.

Химические потенциалы не являются экспериментально измеряемыми величинами; выразим их через более определенные характеристики:

для газовой фазы	участники реакции ведут себя как идеальные газы	$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i$
	участники реакции ведут себя как реальные газы	$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i$
для конденсированной фазы	участники реакции ведут себя как компоненты идеального раствора	$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i$
	участники реакции ведут себя как компоненты реального раствора	$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln a_i$

Раскроем выражения для сродства:

$$\left. \begin{aligned}
 A_p &= -\sum_i \nu_i \mu_i^0(T) - RT \sum_i \nu_i \ln p_i, & A_p^0 &\equiv -\sum_i \nu_i \mu_i^0(T), \\
 A_f &= -\sum_i \nu_i \mu_i^0(T) - RT \sum_i \nu_i \ln f_i, & A_f^0 &\equiv -\sum_i \nu_i \mu_i^0(T), \\
 A_x &= -\sum_i \nu_i \mu_i^0(T, p) - RT \sum_i \nu_i \ln x_i, & A_x^0 &\equiv -\sum_i \nu_i \mu_i^0(T, p), \\
 A_a &= -\sum_i \nu_i \mu_i^0(T, p) - RT \sum_i \nu_i \ln a_i, & A_a^0 &\equiv -\sum_i \nu_i \mu_i^0(T, p)
 \end{aligned} \right\} \text{обозначим стандартное сродство.}$$

Знак стандартного сродства определяет направление процесса в том состоянии системы, когда все участники химической реакции взяты в единичных обобщенных концентрациях ($p_i, f_i, x_i, a_i = 1$) при $T, p = \text{const}$.

$$\left. \begin{aligned}
 A_p &= A_p^0(T) - RT \sum_i \nu_i \ln p_i, \\
 A_f &= A_f^0(T) - RT \sum_i \nu_i \ln f_i, \\
 A_x &= A_x^0(T, p) - RT \sum_i \nu_i \ln x_i, \\
 A_a &= A_a^0(T, p) - RT \sum_i \nu_i \ln a_i
 \end{aligned} \right\} \text{уравнение изотермы-изобары химической реакции} \quad (19.1 \text{ а})$$

При заданных T, p величина стандартного сродства постоянна; её можно выразить через другую функцию температуры и давления: $A^\circ \equiv RT \ln K_{\text{равн.}}$,

где $K_{\text{равн}} \equiv K_p(T), K_f(T), K_x(T, p), K_a(T, p)$ - безразмерные термодинамические константы равновесия.

$$\left. \begin{aligned} A_p &= RT \ln K_p(T) - RT \sum_i \nu_i \ln p_i, \\ A_f &= RT \ln K_f(T) - RT \sum_i \nu_i \ln f_i, \\ A_x &= RT \ln K_x(T, p) - RT \sum_i \nu_i \ln x_i, \\ A_a &= RT \ln K_a(T, p) - RT \sum_i \nu_i \ln a_i \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{уравнение изотермы-} \\ \text{изобары} \\ \text{химической реакции} \end{array} \quad (19.1 \text{ б})$$

Обобщенные концентрации p_i, f_i, x_i, a_i в (22.1) - текущие значения, изменяющиеся по мере продвижения системы вдоль координаты реакции к состоянию равновесия, т.е.

«мгновенные» значения, для которых можно вычислить величину сродства.

$$\text{При достижении равновесия } A = 0 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} K_p = \prod_i p_i^{\nu_i}, \\ K_f = \prod_i f_i^{\nu_i}, \\ K_x = \prod_i x_i^{\nu_i}, \\ K_a = \prod_i a_i^{\nu_i}. \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{Обобщенная} \\ \text{запись закона} \\ \text{действующих} \\ \text{масс} \end{array} \quad (19.2 \text{ а})$$

При постоянных температуре и давлении константа равновесия химической реакции не зависит от состава системы.

Соотношения (19.2) можно получить иначе:

$$\begin{aligned} A_p &= -\sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) - RT \sum_i \nu_i \ln p_i, & -\sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) &= RT \sum_i \nu_i \ln p_i, \\ A_f &= -\sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) - RT \sum_i \nu_i \ln f_i, & -\sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) &= RT \sum_i \nu_i \ln f_i, \\ A_x &= -\sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T, p) - RT \sum_i \nu_i \ln x_i, & -\sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T, p) &= RT \sum_i \nu_i \ln x_i, \\ A_a &= -\sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T, p) - RT \sum_i \nu_i \ln a_i, & -\sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T, p) &= RT \sum_i \nu_i \ln a_i \end{aligned}$$

при равновесии $A = 0 \Rightarrow$

$$\begin{aligned} \prod_i p_i^{v_i} &= \exp \left[-\frac{\sum_i v_i \mu_i^{\circ}(T)}{RT} \right] \equiv K_p(T), \\ \prod_i f_i^{v_i} &= \exp \left[-\frac{\sum_i v_i \mu_i^{\circ}(T)}{RT} \right] \equiv K_f(T), \\ \Rightarrow \prod_i x_i^{v_i} &= \exp \left[-\frac{\sum_i v_i \mu_i^{\circ}(T, p)}{RT} \right] \equiv K_x(T, p), \\ \prod_i a_i^{v_i} &= \exp \left[-\frac{\sum_i v_i \mu_i^{\circ}(T, p)}{RT} \right] \equiv K_a(T, p). \end{aligned} \quad (19.2 \text{ б})$$

Примечание.

Чаще всего вывод уравнения изотермы-изобары проводят, используя соотношение (19.2):

$$(dG)_{T,p} = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i d\xi,$$

интегрирование которого на один пробег дает конечное изменение для химической реакции:

$$\int_{(1)}^{(2)} (dG)_{T,p} = \int_0^1 \left(\sum_{i=1}^k v_i \mu_i \right) d\xi \Rightarrow \Delta G = G_{(2)} - G_{(1)} = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i.$$

При интегрировании делается допущение о независимости химических потенциалов участников реакции от глубины её протекания ($\mu_i \neq f(\xi)$). Это оправдано, если реакция протекает на 1 пробег в бесконечно большой системе, такой, что изменения количеств веществ на величину, равную эквивалентной единице ($d\xi = \frac{dn_i}{v_i} = 1$) не влияет на их соотношение в системе.

$$\Delta G = \sum_i v_i \mu_i = \sum_i v_i \mu_i^{\circ}(T, p) + RT \sum_i v_i \ln a_i,$$

обозначим: $\Delta G^{\circ} \equiv \sum_i v_i \mu_i^{\circ}(T, p)$ - стандартное изменение изобарного потенциала,

$$\Delta G^{\circ} \equiv -RT \ln K_{\text{равн.}} \quad (19.3)$$

$$\Rightarrow \Delta G = -RT \ln K_a(T, p) + RT \sum_i v_i \ln a_i - \text{уравнение изотермы-изобары} \quad (19.4)$$

Если реакция $v_A A + v_B B + \dots \Leftrightarrow v_L L + v_M M + \dots$

прошла на 1 пробег, то изменение изобарного потенциала запишется:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{a_L^{v_L} \cdot a_M^{v_M} \cdot \dots}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B} \cdot \dots} + RT \ln \frac{a_L^{v_L} \cdot a_M^{v_M} \cdot \dots}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B} \cdot \dots},$$

где $a_X^{v_X^*}$ - равновесные активности в степенях стехиометрических коэффициентов, соотношение между которыми задается природой системы и значениями T и p

$a_X^{v_X}$ - произвольные активности (концентрации) в степенях стехиометрических коэффициентов, соотношение между которыми задается в эксперименте.

Т.о. имеем две формы записи уравнения изотермы-изобары:

$$A_a = RT \ln K_a(T, p) - RT \sum_i v_i \ln a_i \quad (19.1 \text{ б}) \quad \Delta G = -RT \ln K_a(T, p) + RT \sum_i v_i \ln a_i \quad (19.4)$$

Химическое сродство произвольно сформированной смеси веществ, способных вступить во взаимодействие в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции при T, p = const.

Изменение изобарного потенциала в результате протекания химической реакции на 1 пробег в бесконечно большой системе между веществами, взятыми в произвольных соотношениях при T, p = const.

Если химическая реакция протекает при T, V = const:

$$(dF)_{T,V} = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i d\xi$$

$$\int_{(1)}^{(2)} (dF)_{T,V} = \int_0^1 (\sum_{i=1}^k v_i \mu_i) d\xi \quad \Rightarrow \quad \Delta F = F_{(2)} - F_{(1)} = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i$$

$$\mu_i(T, V, c_i) = \mu_i^0(T, V) + RT \ln c_i$$

$$\Delta F^0 \equiv -RT \ln K_{\text{равн.}}(T, V)$$

$$\Delta F = -RT \ln K_c(T, V) + RT \sum_i v_i \ln c_i \quad \text{- уравнение изотермы-изохоры} \quad (19.5)$$

Лекция 20

§ 3. Влияние температуры на химическое равновесие.

Принцип Ле-Шателье: *если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого равновесия, оказывать воздействие извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то направление процесса, протекание которого ослабляет влияние произведенного воздействия.*

$$\left. \begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_p &= -\frac{\Delta H}{T^2} \text{ - уравнение Гиббса - Гельмгольца} \\ \Delta G^\circ &= -RT \ln K_{\text{равн.}} \text{ - стандартное сродство} \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left[\frac{d \ln K_{\text{равн.}}}{dT} \right]_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}} \text{ - уравнение изобары химической реакции, (20.1)}$$

где $\Delta H^\circ(T, p)$ - энтальпия (изменение) реакции между веществами, взятыми в стандартных состояниях, т.е. таких, для которых $\mu_i = \mu_i^\circ(T, p)$.

Влияние температуры на константу равновесия химической реакции определяется знаком теплового эффекта:

$$\text{для эндотермических процессов } \Delta H^\circ > 0 \Rightarrow \left[\frac{d \ln K_{\text{равн.}}}{dT} \right]_p > 0$$

повышение температуры реакционной смеси приводит к росту значения константы равновесия и увеличению относительного содержания продуктов реакции,

$$\text{для экзотермических процессов } \Delta H^\circ < 0 \Rightarrow \left[\frac{d \ln K_{\text{равн.}}}{dT} \right]_p < 0.$$

$$\text{Аналогично: } \left. \begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta F}{T} \right) \right]_V &= -\frac{\Delta U}{T^2} \text{ - уравнение Гельмгольца} \\ \Delta F^\circ(T, V) &= -RT \ln K_{\text{равн.}} \text{ - стандартное сродство} \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow \left[\frac{d \ln K_{\text{равн.}}}{dT} \right]_V = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2} \text{ - уравнение изохоры химической реакции, (20.2)}$$

где $\Delta U^\circ(T, V)$ - изменение внутренней энергии, в результате протекания реакции между веществами, взятыми в стандартных состояниях, т.е. таких, для которых $\mu_i = \mu_i^\circ(T, V)$.

Если вещества, суть участники реакции, взяты в произвольных концентрациях:

$$\Delta G = -RT \ln K_a(T, p) + RT \sum_i \nu_i \ln a_i$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_{\text{равн.}}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} + \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \prod_i a_i^{\nu_i} \right) \right]_p \quad (20.3)$$

т.е. степень смещения равновесия с изменением температуры определяется величиной теплового эффекта реакции и зависимостью обобщенных концентраций от температуры.

Пример.

Насколько сильно температура влияет на равновесие химических реакций ?

Некоторые возможные реакции разложения гексана ($p = 1$ атм):

Все реакции \Downarrow эндотермические,
поэтому повышение температуры должно
приводить к увеличению численного значения
константы.

		$K_p(300 \text{ K})$	$K_p(700 \text{ K})$	$\lg \frac{K_p(700)}{K_p(300)}$
1	$2C_6H_{14} \Rightarrow C_7H_{16} + C_5H_{12}$ диспропорционирование	1	1	0
2	$C_6H_{14} \Rightarrow C_6H_{12} + H_2$ до циклогексана	$7 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-2}$	6
3	$C_6H_{14} \Rightarrow C_6H_6 + 4H_2$ до бензола	$8 \cdot 10^{-24}$	$4 \cdot 10^3$	27
4	$C_6H_{14} \Rightarrow 6C + 7H_2$ на элементы	$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{18}$	19

Для количественных расчетов химических равновесий (констант) необходимо провести интегрирование уравнения изобары (изохоры):

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln K_{\text{равн.}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT,$$

точность проводимой операции определяется достоверностью экспериментальной зависимости $\Delta H^\circ = f(T)$.

1) в первом, наиболее грубом приближении принимаем $\Delta H^\circ \neq f(T)$

или $\left(\frac{\partial \Delta H^\circ}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p^\circ = 0$ - при протекании химической реакции теплоемкость системы в выбранном температурном интервале при $p = \text{const}$ не изменяется.

$$\Rightarrow \ln \frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{-уравнение изобары Вант-Гоффа} \quad (20.4)$$

Пример.

Как изменение температуры (± 100 K) влияет на равновесия химических процессов, протекающих в системе, составленной из газообразных азота и водорода?

рассчитываем по ур.

Справочные данные

$$\ln K_{p,T} = \ln K_{p,298} + \frac{\Delta H_{298}^\circ}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)$$

Возможные реакции	ΔH_{298}° , кДж/моль	Справочные данные		
		$K_{p,298}$	$K_{p,198}$	$K_{p,398}$
$\frac{1}{2} N_{2(g)} + \frac{3}{2} H_{2(g)} = NH_{3(g)}$	-26,1	$8 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^1$
$\frac{3}{2} N_{2(g)} + \frac{1}{2} H_{2(g)} = N_3H(g)$	294,1	$3 \cdot 10^{-58}$	$4 \cdot 10^{-84}$	$5 \cdot 10^{-45}$

Вывод: синтез аммиака целесообразно проводить при низких температурах, поскольку

- увеличивается выход продукта,
- уменьшается содержание опасной примеси.

1.1) Формально иной путь расчета при тех же допущениях:

$$d\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT \quad (p = \text{const}),$$

$$\Delta G^\circ = -T \cdot \int \frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT + T \cdot J,$$

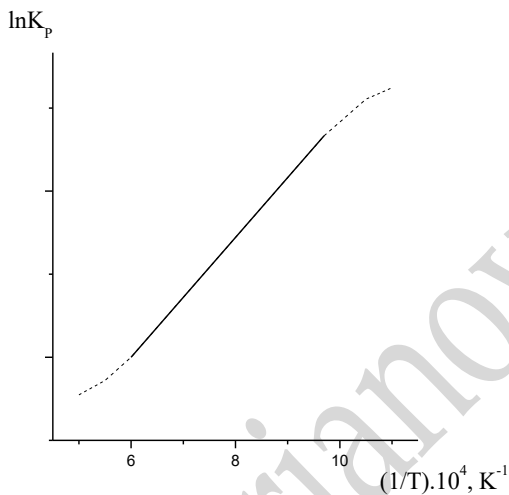
при $\Delta H^\circ \neq f(T) \Rightarrow \Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T \cdot J$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{равн.}}$$

$$\Rightarrow \ln K_{\text{равн.}} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{J}{R} \quad (20.5)$$

Пример.

Для реакции $\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{S}_{2(g)} = \text{H}_2\text{S}_{(g)}$ экспериментально установлена линейная зависимость:



$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{S}_2}^{1/2}}$$

интервал линейности $754 - 1394^\circ\text{C}$

$$\Delta H_T^\circ = -90,7 \text{ кДж/моль}$$

Вывод:

Аналитические измерения равновесных концентраций (не термический эксперимент) позволяют установить значение термодинамической функции.

2) более точный расчет при допущении $\Delta H_{298 \pm \Delta T}^\circ \neq f(T)$, $\Delta S_{298 \pm \Delta T}^\circ \neq f(T)$

для реакции, протекающей в закрытой системе при T , $p = \text{const}$ на 1 пробег:

$$T_1 = 298 \text{ K}: \Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ$$

$$T_2: \Delta G_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_2}^\circ - T\Delta S_{T_2}^\circ$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -RT_1 \cdot \ln K_{p,298}$$

$$\Delta G_{T_2}^\circ = -RT_2 \cdot \ln K_{p,T_2}$$

$$\Rightarrow \ln K_{p,298} = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{R};$$

$$\Rightarrow \ln K_{p,T_2} = -\frac{\Delta H_{T_2}^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S_{T_2}^\circ}{R};$$

Примем, что в интервале $T_1 \div T_2$: $\Delta H_T^\circ = \text{const}$, $\Delta S_T^\circ = \text{const}$

$$\Rightarrow \boxed{\ln K_{p,T} = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{R}} \quad \text{- уравнение первого приближения Улиха} \quad (20.6)$$

- 3) ещё более точный расчет с использованием значений теплоемкостей участников реакции если для каждого вещества, участвующего в химической реакции известно хотя бы одно значение теплоемкости ($C_{p,i}$) в интервале $T_1 \div T_2$, то можно рассчитать изменение теплоемкости системы в результате перераспределения масс компонентов:

$$\Delta c_p^\circ = \sum_i (v_i \cdot c_{p,i}^\circ).$$

$$\Delta c_p^\circ = \left(\frac{\partial \Delta H^\circ}{\partial T} \right)_p = \text{const}, \quad \text{т.е. принимаем, что энтальпия линейно меняется в интервале } T_1 \div T_2.$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_T^\circ &= \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_p^\circ dT \\ \Delta S_T^\circ &= \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p^\circ}{T} dT \end{aligned} \right\} \Rightarrow \ln K_{p,T} = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{R} - \frac{1}{RT} \int_{298}^T \Delta c_p^\circ dT + \frac{1}{R} \int_{298}^T \frac{\Delta c_p^\circ}{T} dT \quad (*)$$

(*) Близость численных значений третьего и четвертого слагаемых обеспечивает точность расчета по (23.6)

$$\Rightarrow \boxed{\ln K_{p,T} = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{R} + \frac{\Delta c_p^\circ}{R} \cdot \left(\ln \frac{T}{298} - \frac{T-298}{T} \right)} \quad \text{- уравнение второго приближения Улиха} \quad (20.7)$$

- 4) наиболее общая зависимость константы равновесия химической реакции от температуры может быть получена точным интегрированием уравнения изобары:

$$\int d \ln K_{\text{равн.}} = \int \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} dT + \text{const} \Rightarrow \ln K_{\text{равн.},T} = \int \frac{\Delta H_0^\circ}{RT^2} dT + \int_0^T \frac{\Delta c_p^\circ}{RT^2} dT + \text{const} \quad (20.8)$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0^\circ + \int_0^T \Delta c_p^\circ dT$$

$$\Delta c_p^\circ = \sum_i (v_i \cdot c_{p,i}^\circ)$$

Экспериментальные зависимости теплоемкостей индивидуальных веществ обычно представляют в виде разложения по степеням температуры:

$$c_{p_i} = c_i^{\circ} + a_i T + b_i T^2 + \dots \Rightarrow \Delta c_p^{\circ} = \Delta c_0^{\circ} + \Delta a T + \Delta b T^2 + \dots$$

После подстановки в (20.8) получаем

$$\ln K_{\text{равн.}T} = -\frac{\Delta H_0^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta c_0^{\circ}}{R} \ln T + \frac{\Delta a}{2R} T + \frac{\Delta b}{6R} T^2 + \dots + \text{const} \quad \text{уравнение Габера} \quad (20.9)$$

Для расчета численного значения константы равновесия при произвольной температуре T по ур.(20.9) необходимо знать (экспериментально определить):

1. зависимости $c_{p_i} = f(T)$ всех компонентов, составляющих систему и участвующих в химической реакции в интервале $0 \div T$,
2. значение энтальпии реакции в стандартном состоянии $\Delta H_{T_1}^{\circ}$ при произвольной температуре T_1 внутри исследуемого интервала $0 \div T$ для вычисления значения ΔH_0° ,
3. значение константы равновесия исследуемой реакции при произвольной температуре внутри интервала $0 \div T$ для вычисления значения постоянной интегрирования.

§ 4. Зависимость стандартного химического сродства и константы равновесия химической реакции от давления.

Зависимость $A^{\circ}_{\text{равн.}}$ и $K_{\text{равн.}}$ от давления определяется выбором стандартного состояния.

Конкретная зависимость стандартного химического сродства от давления следует из

$$(18.5): A^{\circ} = -\left(\frac{\partial G^{\circ}}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

$$\left(\frac{\partial A^{\circ}}{\partial p}\right)_T = -\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G^{\circ}}{\partial \xi}\right)_{T,p}\right]_T = -\left[\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial G^{\circ}}{\partial p}\right)_T\right]_{T,p} = -\left(\frac{\partial V^{\circ}}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\Delta V^{\circ} \quad (20.10)$$

ΔV° - изменение объема системы при протекании реакции на 1 пробег в бесконечно большой системе между веществами, взятыми в стандартных состояниях.

$$A^\circ = RT \ln K_{\text{равн.}} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K_{\text{равн.}}}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V^\circ}{RT} \quad (20.11)$$

т.е. повышение давления реакционной смеси увеличивает численное значение $K_{\text{равн.}}$, если реакция сопровождается уменьшением объема в стандартном состоянии $\Delta V^\circ = \sum v_i \bar{V}_i^\circ < 0$.

Для химической реакции, протекающей в газовой фазе между веществами, ведущими себя как идеальные газы:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i,$$

$$\text{в состоянии равновесия } \sum_i v_i \mu_i = 0 \quad (T, p = \text{const}),$$

$$\Rightarrow \sum_i v_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_i v_i \ln p_i = 0 \quad (T, p = \text{const}).$$

$$\Rightarrow K_p \equiv \prod_i p_i^{v_i} = \exp \left[-\frac{\sum_i v_i \mu_i^\circ(T)}{RT} \right] = f(T), \quad (20.12)$$

$$\text{т.е. } K_p \neq f(p) \text{ или } \left(\frac{\partial K_p}{\partial p} \right)_T = 0.$$

$$K_p = \prod_i p_i^{v_i} = \prod_i (p \cdot x_i)^{v_i} = p^{\Delta v} \cdot \prod_i x_i^{v_i} = K_x \cdot p^{\Delta v}, \quad (20.13)$$

$$\left(\frac{\partial K_p}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial K_x}{\partial p} \right)_T \cdot p^{\Delta v} + K_x \cdot \Delta v \cdot p^{(\Delta v - 1)} = 0. \quad (20.14)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{K_x \cdot \Delta v}{p}$$

$$\text{или } \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta v}{p} \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial \ln p} \right)_T = -\Delta v, \quad (20.15)$$

т.е. при повышении давления газообразной реакционной смеси константа равновесия K_x возрастает, если реакция идет с уменьшением числа моль ($\Delta v < 0$).

Если реакционная смесь представлена реальными газами:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln f_i,$$

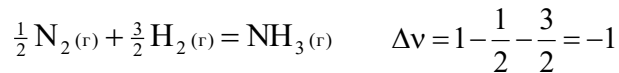
$$\text{в состоянии равновесия } \sum_i v_i \mu_i = 0 \quad (T, p = \text{const}),$$

$$\Rightarrow K_f \equiv \prod_i f_i^{v_i} = \exp \left[-\frac{\sum_i v_i \mu_i^\circ(T)}{RT} \right] = f(T), \quad (20.16)$$

$$\text{т.е. } K_f \neq f(p) \text{ или } \left(\frac{\partial K_f}{\partial p} \right)_T = 0;$$

независимость K_p и K_f от давления не означает, что количества веществ, находящихся в равновесии не изменяются с изменением внешнего давления.

Пример. Как давление влияет на равновесие реакции синтеза аммиака?



$$(20.13): \quad K_p = K_x \cdot p^{-1} \neq f(p) \Rightarrow K_x \sim p,$$

т.е. с увеличением давления величина K_x возрастает линейно; соответственно возрастает мольная доля продукта (NH_3) в равновесной смеси.

Для вычисления K_f (20.16) необходимо знать $f_i(p)$;

строгая зависимость:

$$\left. \begin{array}{l} (6.4): \quad f_i = p_i \cdot \gamma_i = p \cdot x_i \cdot \gamma_i \\ (6.6): \quad \ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \int_0^p [\bar{V}_i - \bar{V}_i^{\text{идеал.}}] dp \end{array} \right\} \Rightarrow \ln f_i = \ln p + \ln x_i + \frac{1}{RT} \int_0^p [\bar{V}_i - \frac{RT}{p}] dp; \quad (20.17)$$

расчет возможен, если известны значения парциальных молярных объемов компонентов $\bar{V}_i = f(p)$.

Для упрощения расчета используют приближенное правило «парциальных фугитивностей»

$$\text{Льюиса: } (6.8) \Rightarrow f_i = f_i^{\circ} \cdot x_i, \quad (20.18)$$

где f_i° - фугитивность чистого i -компонента при давлении смеси;

этим приближенным правилом учитывается разбавление компонента при перенесении его в смесь, но не учитываются изменения взаимодействий между частицами.

Их учтем введением коэффициента фугитивности: $f_i^{\circ} = p \cdot \gamma_i^{\circ}$.

$$\Rightarrow f_i = p \cdot \gamma_i^{\circ} \cdot x_i, \quad (20.19)$$

$$(20.16), (20.19): \quad K_f = \prod_i (p \cdot \gamma_i^{\circ} \cdot x_i)^{\nu_i} = K_x \cdot p^{\Delta \nu} \cdot \prod_i (\gamma_i^{\circ})^{\nu_i}$$

$$K_{\gamma} \equiv \prod_i (\gamma_i^{\circ})^{\nu_i}$$

$$\Rightarrow K_x = K_f \cdot p^{-\Delta \nu} \cdot K_{\gamma}^{-1}, \quad (20.20)$$

Для расчета K_x и мольных долей компонентов в равновесной смеси находим:

- 1) $K_f = f(T) \neq f(p)$, т.е. значение может быть определено при произвольном давлении, в том числе при $p \rightarrow 0$; $K_f = K_{p(p \rightarrow 0)}$.

Считая газы идеальными, экспериментально при малом давлении или расчетом ($\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$) находим значения K_p .

- 2) $K_\gamma \equiv \prod_i (\gamma_i^\circ)^{v_i}$; используем следствие принципа соответственных состояний

(Лекция 3):

в соответственных состояниях коэффициенты фугитивности веществ одинаковы.

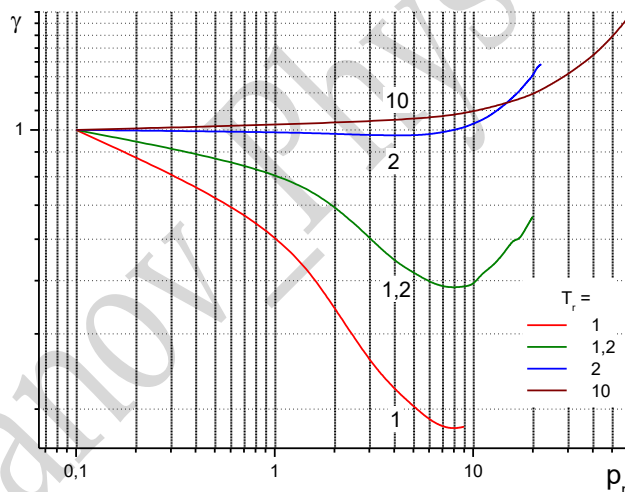


Рис.20.1. Зависимости коэффициентов фугитивности газов от приведенного давления (p_r) при разных значениях приведенных температур (T_r).

Пример.

Расчет мольной доли аммиака в равновесной смеси

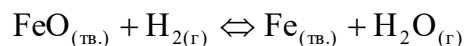
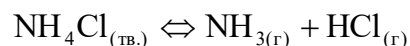
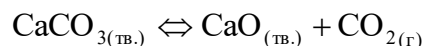
для реакции $\frac{1}{2} N_2(r) + \frac{3}{2} H_2(r) = NH_3(r)$

$$\text{при } \begin{cases} T = 723 \text{ K} \\ p = 300 \text{ атм} \end{cases} \quad K_{(p=1\text{атм}), 723\text{K}} = 6,5 \cdot 10^{-3}$$

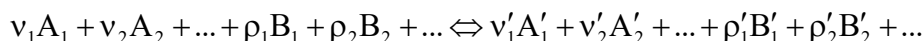
- 1) в предположении об идеальности газов ($K_x = K_p \cdot p^{-\Delta v}$): $x_{NH_3} = 0,309$
- 2) с учетом отклонений от идеальности ($K_x = K_f \cdot p^{-\Delta v} \cdot K_\gamma^{-1}$): $x_{NH_3} = 0,352$
- 3) экспериментальное значение: $x_{NH_3} = 0,355$.

§ 5. Примеры равновесий химических реакций.

Гетерогенные химические реакции. Примеры:



В общем виде:



A_i – газообразные вещества,

B_i – вещества в конденсированном (твердом или жидком) состоянии.

Условие равновесия: $T, p = \text{const}$ $\sum_i \nu_i \mu_i + \sum_k \rho_k \mu_k = 0$,

$$\ln \prod_{i,k} (f_i^{\nu_i} \cdot a_k^{\rho_k}) = -\frac{1}{RT} \left[\sum_i \nu_i \mu_i^0(T) + \sum_k \rho_k \mu_k^0(T, p) \right] = f(T, p),$$

$$\prod_{i,k} (f_i^{\nu_i} \cdot a_k^{\rho_k}) \equiv K_{\text{fa}} = \exp \left[-\frac{\sum_i \nu_i \mu_i^0(T) + \sum_k \rho_k \mu_k^0(T, p)}{RT} \right]. \quad (20.21)$$

Описание значительно упрощается, если

1. поведение компонентов может быть аппроксимировано идеальным: $K_{\text{fa}} \rightarrow K_{\text{px}}$;
2. некоторые вещества - участники реакции представлены в конденсированном состоянии в чистом виде: $x_k = 1$.

Пример.



$$\left. \begin{aligned} K_{\text{fa}} &= \frac{a_{\text{CaO}} \cdot f_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}} & \left. \begin{aligned} x_{\text{CaO}} &= 1 \\ x_{\text{CaCO}_3} &= 1 \end{aligned} \right\} \Rightarrow K_{\text{fa}} = K_{\text{px}} = p_{\text{CO}_2} \end{aligned}$$

Важно: обязательным условием корректного термодинамического описания является присутствие в равновесной смеси всех равновесных фаз.

Константа равновесия не зависит от количеств чистых веществ, представленных в смеси.

Если давление газа поддерживать меньшим, чем численное значение константы равновесия $p_{\text{CO}_2} < K_{\text{px}}$ ($T = \text{const}$), то весь известняк превратится в оксид, при $p_{\text{CO}_2} > K_{\text{px}}$ в системе останется одна твердая фаза – известняк.

Лекция 21

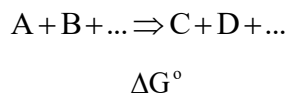
§ 6. Методы расчета химических равновесий.

Расчет значений констант равновесия химических реакций сводится к вычислению значений термодинамических функций $\Delta G^\circ(T, p)$ или $A^\circ(T, p)$:

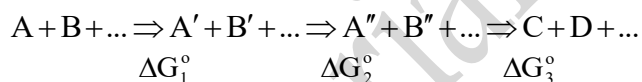
$$K_{\text{равн.}} = \exp\left[-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right], \quad K_{\text{равн.}} = \exp\left[\frac{A^\circ}{RT}\right]$$

п.1. Метод комбинирования реакций.

$\Delta G^\circ = \sum_i \Delta G_i^\circ$ - изобарный потенциал реакции, совершаемой в несколько стадий равен сумме потенциалов отдельных стадий. Важно, чтобы продукты каждой реакции находились в том же состоянии, в каком они являются исходными веществами для последующей. При вычислении стандартных изобарных потенциалов ΔG_i° принимают, что каждый из реагентов находится при $p = 1$ атм, а температура системы закреплена $T = 298$ К; твердые и жидкие вещества представлены чистыми фазами, газообразные – идеальные газы.

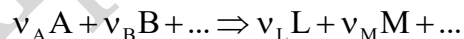


$$\Delta G^\circ = \sum_{k=1}^{k=3} \Delta G_k^\circ$$



$$K_{\text{равн.}} = \prod_k K_{\text{равн.},k}$$

Стандартный изобарный потенциал произвольной химической реакции



равен алгебраической сумме стандартных изобарных потенциалов реакций образования всех участников из простых веществ

$$\Delta G_{298, p=1}^\circ = \sum_i \nu_i (\Delta G_{298, p=1}^{\text{обр.}})_i, \quad (21.1)$$

$$K_{\text{равн.}} = \prod_i (K_{\text{равн.},i}^{\text{обр.}})^{\nu_i}. \quad (21.2)$$

п.2. Химическое равновесие и тепловой закон.

Применение Теплового закона Нернста к газовым и гетерогенным реакциям.

Расчет равновесий по абсолютным значениям энтропии.

Третье начало термодинамики.

$$1. \left[\frac{d \ln K_{\text{равн.}}}{dT} \right]_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \Rightarrow \int d \ln K_{\text{равн.}} = \int \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT + J$$

$$\ln K_{\text{равн.}} = \int \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT + J \quad (21.3)$$

$$2. \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right) \right]_p = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2} \Rightarrow \Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ - T \int_0^T \frac{\Delta C_p^\circ dT}{T^2} + J' \cdot T \quad (21.4)$$

постоянные интегрирования J и J' не зависят от T , различны для разных реакций; они не могут быть определены из I, II начал или из граничных условий.

$$\text{при } T \rightarrow 0 \quad T \left(- \int_0^T \frac{\Delta C_p^\circ dT}{T^2} + J' \right) = 0.$$

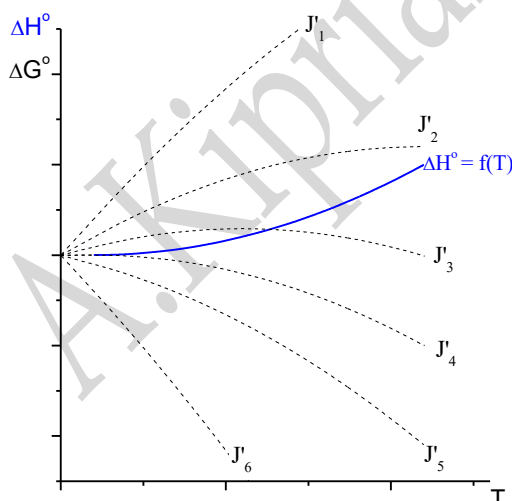


Рис. 21.1.

Зависимость $\Delta H^\circ(T)$ – экспериментальная; зависимости $\Delta G^\circ(T)$ – построены, согласно (21.4), при разных значениях постоянной интегрирования J' .

Но только одна из них – истинная.

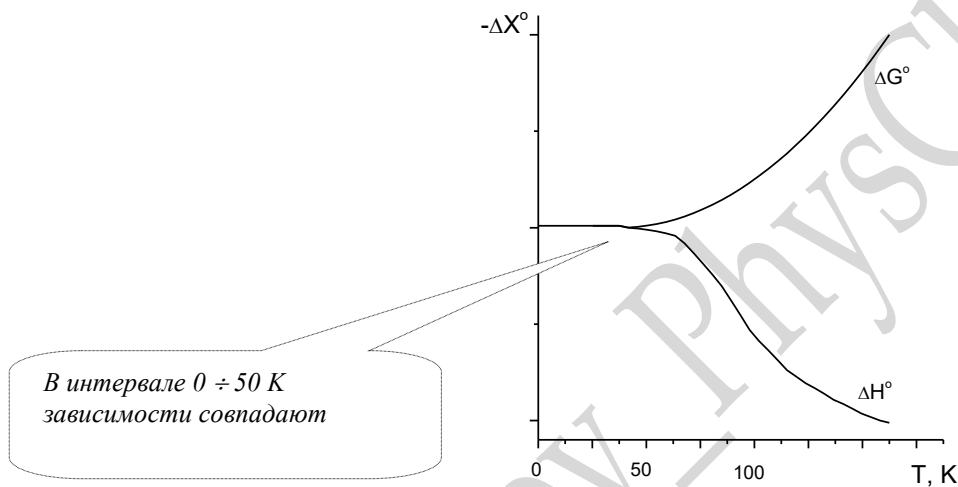
Нернст: зависимости $\Delta H^\circ=f(T)$ и $\Delta G^\circ=f(T)$ при $T = 0$ имеют общую горизонтальную касательную – постулат о касательной (тепловая теорема):

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial T} (\Delta G_T^\circ) \right]_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial T} (\Delta H_T^\circ) \right]_p = 0 \quad (21.5)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S^\circ = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_p^\circ = 0 \quad (21.6)$$

- в конденсированных системах при $T \rightarrow 0$ реакции идут без изменения энтропии и теплоемкости в стандартном состоянии.

Пример. Твердофазная реакция $\text{Fe}_{(\text{тв.})} + 2\text{S}_{(\text{ромб.})} = \text{FeS}_{2(\text{тв.})}$
экспериментальные данные:



Интегрируем уравнение Гиббса-Гельмгольца в интервале $T_1 \div T$:

$$\int_{T_1}^T d \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right) = - \int_{T_1}^T \frac{\Delta H_T^\circ}{T^2} dT,$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta G_T^\circ}{T} - \frac{\Delta G_{T_1}^\circ}{T_1} = \frac{\Delta H_{T_1}^\circ}{T} - \frac{\Delta H_{T_1}^\circ}{T_1} - \int_{T_1}^T \frac{1}{T^2} \left(\int_{T_1}^T \Delta C_p^\circ dT \right) dT,$$

$$\Rightarrow \Delta G_T^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \frac{(\Delta G_{T_1}^\circ - \Delta H_{T_1}^\circ)}{T_1} \cdot T - T \cdot \int_{T_1}^T \frac{\Delta C_p^\circ dT}{T^2} \quad (21.7)$$

$$(21.4): \quad \Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ - T \int_0^T \frac{\Delta C_p^\circ dT}{T^2} + J' \cdot T.$$

Уравнения (21.4) и (21.7) совпадают при $T_1 = 0$ и $J' = \frac{(\Delta G_{T_1}^\circ - \Delta H_{T_1}^\circ)}{T_1}$

$$\frac{(\Delta G_{T_1}^{\circ} - \Delta H_{T_1}^{\circ})}{T_1} = \left(\frac{\partial \Delta G^{\circ}}{\partial T} \right)_p \quad \text{- тангенс угла наклона касательной к зависимости } \Delta G^{\circ} = f(T) \text{ в точке } T_1.$$

При $T_1 \rightarrow 0$, согласно теореме Нернста, касательная горизонтальна (21.5):

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial T} (\Delta G_T^{\circ}) \right]_p = 0,$$

$\Rightarrow J' = 0$ - для реакций между веществами в конденсированном состоянии.

Получаем соотношение, удобное для расчета $\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_0^{\circ} - T \int_0^T \frac{\Delta C_p^{\circ} dT}{T^2}$, (21.8)

которое справедливо при условии, что температурная зависимость теплоемкости $C_{p_i} = f(T)$ каждого вещества определена экспериментально во всем интервале вплоть до $T \rightarrow 0$, а не получена экстраполяцией.

Простой способ расчета состоит в использовании эмпирических зависимостей:

$$C_{p_i} = C_{0i} + a_i \cdot T + b_i \cdot T^2 + \dots$$

$$\Delta C_p^{\circ} = \Delta C_0^{\circ} + \Delta a \cdot T + \Delta b \cdot T^2 + \dots$$

$$(21.5): \lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_p^{\circ} = \Delta C_0^{\circ} = 0.$$

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_0^{\circ} + \int_0^T \Delta C_p^{\circ} dT = \Delta H_0^{\circ} + \frac{\Delta a T^2}{2} + \frac{\Delta b T^3}{3} + \dots \quad (21.9)$$

$$(21.8): \Delta G_T^{\circ} = \Delta H_0^{\circ} - T \int_0^T \frac{1}{T^2} \left(\Delta C_0^{\circ} \cdot T + \frac{\Delta a T^2}{2} + \frac{\Delta b T^3}{3} + \dots \right) dT = \Delta H_0^{\circ} - \frac{\Delta a T^2}{2} - \frac{\Delta b T^3}{6} + \dots, (21.10)$$

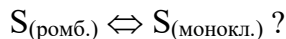
\Rightarrow в небольшом интервале $0 \div T$, при $\Delta b, \dots = 0$ зависимости симметричны:

$$\begin{cases} \Delta H_T^{\circ} = \Delta H_0^{\circ} + \frac{\Delta a T^2}{2} \\ \Delta G_T^{\circ} = \Delta H_0^{\circ} - \frac{\Delta a T^2}{2} \end{cases} \quad (21.11)$$

Пример.

Для реакции превращения серы из ромбической в моноклинную известна температурная зависимость изменения энтальпии: $\Delta H_T^\circ = (50,4 + 3,69 \cdot T^2 \cdot 10^{-4})$ кДж/моль.

Вопрос: при какой температуре происходит химическое превращение



Решение:

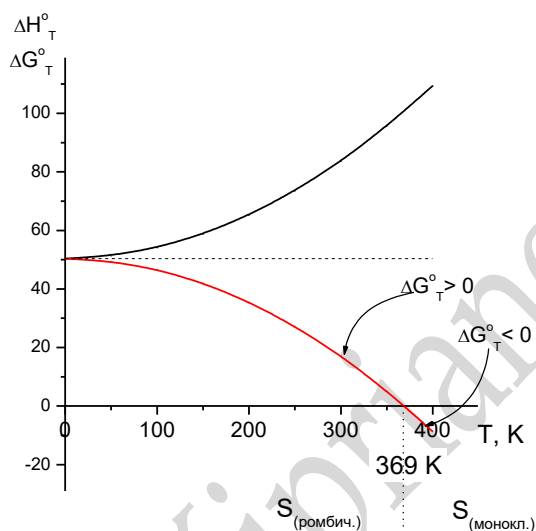
$$(21.11) \Rightarrow \Delta G_T^\circ = (50,4 - 3,69 \cdot T^2 \cdot 10^{-4});$$

при равновесии ($T, p = \text{const}$) $\Delta G_T^\circ = 0$.

$$\Rightarrow (50,4 - 3,69 \cdot T^2 \cdot 10^{-4}) = 0$$

$$T = \sqrt{\frac{50,4}{3,69 \cdot 10^{-4}}} = 369,6 \text{ K}$$

Графическое решение:



Следствие тепловой теоремы Нернста (21.5):

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S^\circ = 0,$$

т.е. при температуре абсолютного нуля изменение энтропии в результате протекания химической реакции равно нулю. Это означает, что при $T = 0$ энтропии можно приписать любое постоянное значение, в том числе равное нулю.

Постулат Планка: энтропия индивидуального вещества в состоянии совершенного кристалла при температуре абсолютного нуля равна нулю.

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= \frac{C_p}{T} \Rightarrow S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \\ S_0 &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (21.12)$$

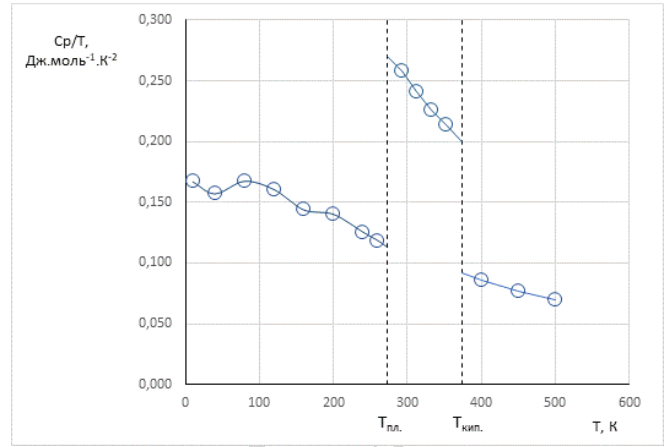
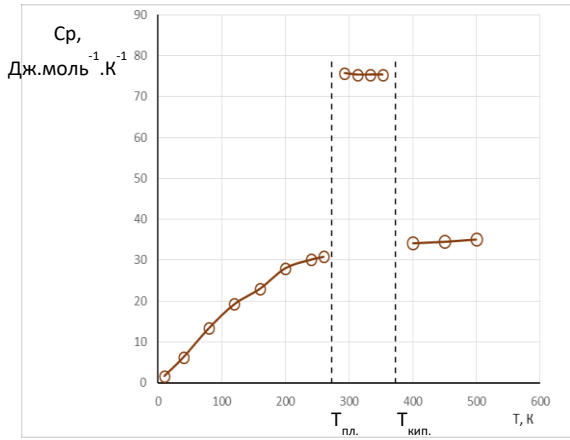


Рис.21.2. Экспериментальные зависимости теплоемкости и отношения $\frac{C_p}{T}$ от температуры для воды.

Для расчета значения энтропии индивидуального газообразного вещества при температуре T:

$$S_T = \int_0^{T_{пл.}} \frac{C_p^{(крист.)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл.}}{T_{пл.}} + \int_{T_{пл.}}^{T_{кип.}} \frac{C_p^{(жидк.)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{исп.}}{T_{кип.}} + \int_{T_{кип.}}^T \frac{C_p^{(г)}}{T} dT \quad (21.13)$$

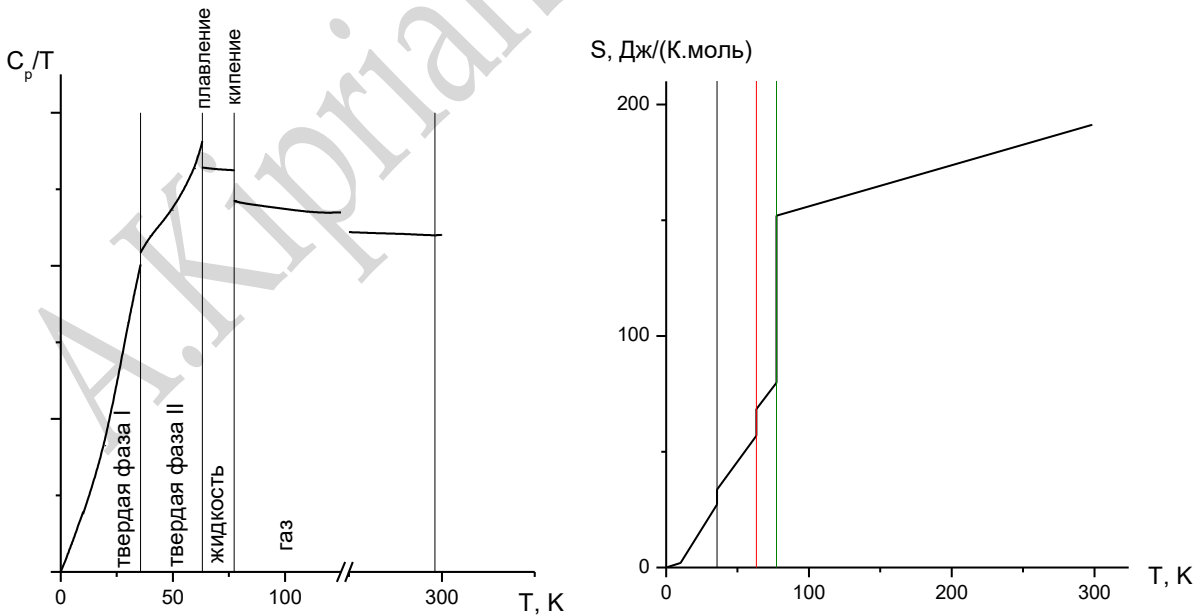


Рис.21.3. Пример расчета стандартной молярной энтропии газообразного азота при 25 °С

Лекция 22

Глава 6. Растворы электролитов и электрохимические системы.

§ 1. Растворы электролитов. Первичное описание свойств.

Проводники I-го рода - твердые и жидкие проводники, прохождение через которые электрического тока не вызывает перенос вещества; перенос заряда осуществляется электронами.

Проводники II-го рода - твердые и жидкие проводники, прохождение через которые электрического тока вызывает перенос вещества в виде ионов и химические превращения в местах входа и выхода тока.

Законы Фарадея:

- 1. количества веществ, превращенных при электролизе пропорциональны количеству электричества, прошедшего через электролит;*
- 2. при прохождении одного и того же количества электричества через разные электролиты, количества веществ, испытывающих превращения у электродов, пропорциональны их химическим эквивалентам.*

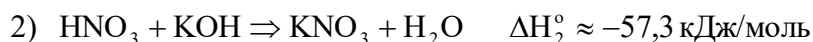
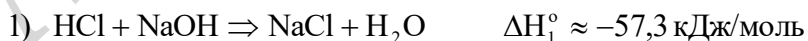
п.1. Экспериментальные доказательства существования ионов в растворах электролитов.

1. Вант-Гофф: экспериментально наблюдаемые значения коллигативных свойств растворов электролитов превосходят расчетные значения (см. Лекция 10)

$$i = \frac{\Delta T_{\text{кипения}}^{\text{эксп.}}}{\Delta T_{\text{кипения}}^{\text{расчет}}} = \frac{\Delta T_{\text{замерзания}}^{\text{эксп.}}}{\Delta T_{\text{замерзания}}^{\text{расчет}}} = \frac{\pi_{\text{эксп.}}}{\pi_{\text{расчет}}} > 1$$

i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа.

2. Гесс: теплоты нейтрализации сильных кислот сильными основаниями не зависят от природы реагирующих веществ



смешение растворов солей формально должно приводить к образованию новых соединений, однако не сопровождается заметными тепловыми эффектами



3. «параллелизм между каталитическим действием кислот и их электропроводностью»:

чем выше электропроводность кислоты, тем больший каталитический эффект она оказывает на процесс гидролиза сложных эфиров.

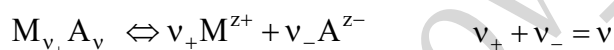
п.2. Основные положения теории электролитической диссоциации С. Аррениуса.

1. Некоторые вещества, называемые электролитами, обладают способностью при растворении в соответствующих растворителях (например в воде) распадаться на противоположно заряженные частицы – ионы;
распад на ионы носит название процесса электролитической диссоциации;
число ионов, образующихся в результате диссоциации одной молекулы, также как величина и знак их заряда зависят от природы электролита.

2. Диссоциация молекул на ионы может быть неполной:

$$\alpha = \frac{n}{N}, \quad \alpha - \text{степень диссоциации,}$$

n – число молекул, распавшихся на ионы,
 N – общее число молекул.



$v_+ c$ – концентрация ионов в растворе (c – концентрация электролита),

$(1-\alpha)c$ – концентрация недиссоциированных молекул,

$[1 + \alpha(v - 1)]c$ – общая концентрация частиц в растворе,

$i = 1 + \alpha(v - 1)$ – изотонический коэффициент,

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{c_{M^{z_+}}^{v_+} \cdot c_{A^{z_-}}^{v_-}}{c_{M_{v_+} A_{v_-}}} = v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-} \cdot \frac{\alpha^v c^{v-1}}{1-\alpha} \quad (\text{кажущаяся константа диссоциации});$$

для бинарного электролита ($v = 2, v_+ = v_- = 1$)

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}; \quad (22.1) \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{дисс.}}}{c}} \quad (22.2).$$

3. В основе количественных соотношений лежит положение: силы взаимодействия между ионами отсутствуют, растворы электролитов ведут себя подобно идеальным газовым системам.

Недостатки теории Аррениуса:

1. игнорирует взаимодействия ионов с диполями растворителя. Не раскрывает причины диссоциации;
2. игнорирует ион-ионные взаимодействия.

п.3. Ион-дипольные взаимодействия в растворах электролитов.

Взаимодействие электролита с растворителем.

Истинные и потенциальные электролиты.

Сольватация ионов. Влияние ионов на структуру растворителя.

«Силу» электролита определяют по величине проводимости:

- HCl – водный раствор – сильный электролит,
раствор в гексане – не проводит электрический ток;
- CH₃COOH – водный раствор – слабый электролит,
раствор в NH₃(жидк.) – хорошо проводит электрический ток.

Классификация по Бокрису:

истинные электролиты (ионофоры) – в конденсированном состоянии представлены в виде ионных кристаллов (NaCl),

потенциальные электролиты (ионогены) – в газовом или конденсированном состоянии в чистом виде представлены в виде молекул (HCl).

(Смотри: Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Под ред. Б.П.Никольского.).

§ 2. Термодинамические функции сольватации.

$$\Delta G_i^{(s)} = G_i^{(solut)} - G_i^{(vac)}$$

- энергия Гиббса сольватации ионов i-сорта – разность энергий 1 моль ионов в растворе и в вакууме;

$$\Delta G_i^{(s)} = -(W_i + z_i \cdot F \cdot \Delta_{(vac)}^{(solut)} \varphi)$$

- измеряется работой по перенесению 1 моль ионов из точки в бесконечности в вакууме в объем раствора и работой по преодолению заряженной границы раздела фаз.

$$\Delta G^{(s)} = \sum_i \Delta G_i^{(s)} = -\sum_i W_i$$

аналогично:

$$\Delta H^{(s)} = \sum_i \Delta H_i^{(s)},$$

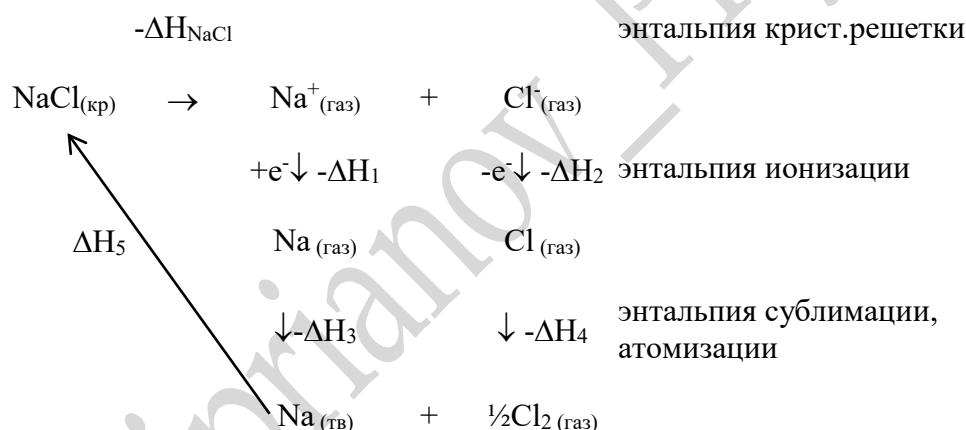
$$\Delta S^{(s)} = \sum_i \Delta S_i^{(s)}.$$

- энергия Гиббса сольватации электролита равна сумме работ перенесения катиона и аниона из точки в бесконечности в вакууме в объем раствора (все в расчете на 1 моль), поскольку работы по преодолению границы раздела фаз разноименно заряженными частицами взаимно компенсируются.

$\Delta G_{\text{растворения}} = (-\Delta G_{\text{кр}}) + \Delta G^{(s)}$ Энергия Гиббса процесса растворения истинного электролита складывается из энергии разрушения кристаллической решетки и энергии сольватации.

Растворение электролита возможно в том случае, когда $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$ или $\Delta G_{\text{кр}} > \Delta G^{(s)}$.

Пример: (расчет энтальпии образования кристаллической решетки NaCl по циклу Борна-Габера)



$$\Delta H_{\text{NaCl}}^{\text{расч.}} = \sum_i \Delta H_i = -772 \text{ кДж/моль}, \quad T\Delta S_{\text{NaCl}}^{\text{расч.}} \approx -15 \text{ кДж/моль} \Rightarrow$$

$$\Delta G_{\text{NaCl}} = -757 \text{ кДж/моль} \Rightarrow -\Delta G_{\text{NaCl}}^{(s)} > 757 \text{ кДж/моль}.$$

Для образования ионов при разрушении кристаллической решетки требуются большие затраты энергии, которые компенсируются энергией сольватации. Если бы эта компенсация отсутствовала, то диссоциация электролита сводилась бы к нулю; оценим:

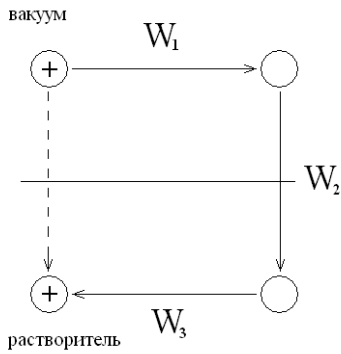
$$K_{\text{дисс.}(\text{NaCl})} = C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \exp\left(-\frac{(-\Delta G_{\text{NaCl}})}{RT}\right) \approx \frac{1000}{18} \exp\left(\frac{-760 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 300}\right) = 2 \cdot 10^{-131} \text{ моль/л}$$

$$\text{для раствора } C_{\text{NaCl}} = 0,01 \text{ моль/л} \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{дисс.}}}{c}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-131}}{1 \cdot 10^{-2}}} \approx 4 \cdot 10^{-65}$$

§ 3. Энергия сольватации. Теория М.Борна. Развитие теорий сольватации.

Электростатическая модель:

- ион – заряженный шарик радиуса r_i ,
- раствор – сплошная однородная среда с диэлектрической проницаемостью ϵ .



1. разряжение шарика в вакууме (W_1),
2. перенос незаряженного шарика в среду (W_2),
3. заряджение шарика в среде (W_3).

Работа переноса незаряженного шарика в среду предполагается равной нулю ($W_2 = 0$).

Сила взаимодействия двух зарядов (закон Кулона):

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2};$$

напряженность поля – сила, действующая на единичный положительный заряд в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ на расстоянии r от заряда q :

$$X = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2};$$

напряженность поля связана с электрическим потенциалом:

$$X = -\frac{d\phi}{dr};$$

электрический потенциал на поверхности сферы (иона) радиуса r_i :

$$\phi = -\int_{+\infty}^{r_i} X dr = -\int_{+\infty}^{r_i} \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} dr =$$

(нижний предел интегрирования отвечает выбору нулевого потенциала на бесконечно большом расстоянии от сферы)

$$= \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_i};$$

работа заряджения сферы до заряда q :

$$W = \int_0^q \phi dq = \int_0^q \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_i} dq = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon r_i};$$

$$\Rightarrow W_1 = -\frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\epsilon_0 r_i}; \quad W_3 = \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r_i}; \quad \Delta G_i^{(s)} = N_A (W_1 + W_3);$$

$$\Delta G_i^{(s)} = -\frac{(z_i e_0)^2 \cdot N_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad \text{- формула Борна.} \quad (22.3)$$

поскольку $\epsilon > 1 \Rightarrow \Delta G_i^{(s)} < 0$.

Из ур. Гиббса-Гельмгольца $\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_p \Rightarrow$

$$\Delta H_i^{(s)} = -\frac{(z_i e_0)^2 \cdot N_A}{8\pi \epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \cdot \frac{d\epsilon}{dT} \right) \quad \text{- уравнение Борна-Бьеррума.} \quad (22.4)$$

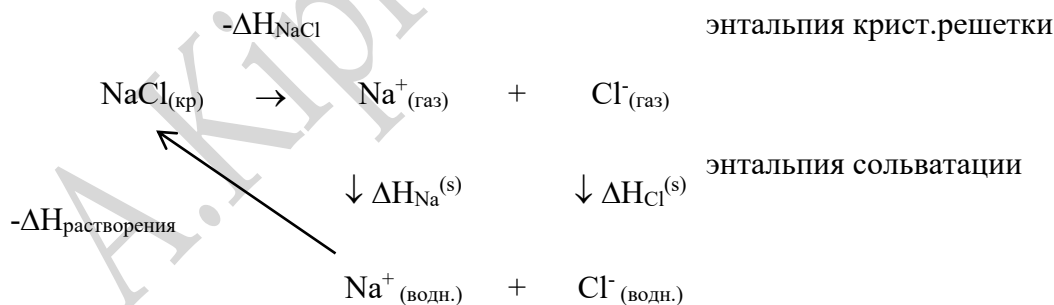
Пример: значения свободных энергий и энтальпий гидратации, рассчитанные по модели Борна ($T = 25^\circ\text{C}$, $\epsilon = 78,3$)

	$r_i, \text{\AA}$	$-\Delta G_i^{(s)}, \text{кДж/моль}$	$-\Delta H_i^{(s)}, \text{кДж/моль}$
Li^+	0,60	1143	1163
Na^+	0,95	722	735
K^+	1,33	516	525
Cl^-	1,81	379	386
Br^-	1,95	352	358

$$\Rightarrow \Delta G_{\text{NaCl}}^{(s)} = \Delta G_{\text{Na}^+}^{(s)} + \Delta G_{\text{Cl}^-}^{(s)} = -722 - 379 = -1101 (\text{кДж/моль}) < \Delta G_{\text{кр.}(\text{NaCl})} = -757 (\text{кДж/моль}).$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{NaCl}}^{(s)} = \Delta H_{\text{Na}^+}^{(s)} + \Delta H_{\text{Cl}^-}^{(s)} = -735 - 386 = -1121 (\text{кДж/моль}).$$

Проверка расчетом по циклу Борна-Габера:



	$-\Delta H^{(s)}, \text{кДж/моль}$		
	LiCl	NaCl	KCl
1. из термодинамического цикла	883	768	685
2. по формуле Борна-Бьеррума	1549	1121	911

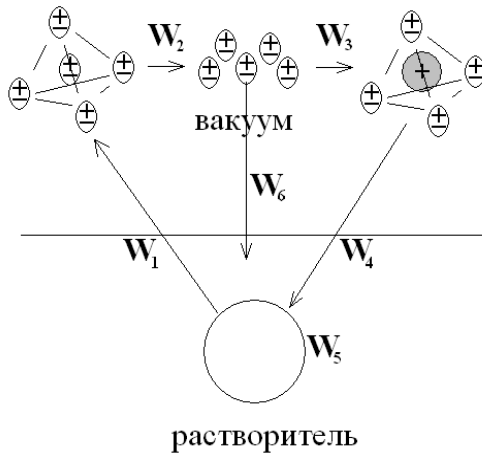
Причины несоответствия расчетных и экспериментальных значений:

1. использование значений диэлектрической проницаемости растворителя, превышающих истинные,
2. использование значений кристаллографических радиусов ионов, отличающихся от их истинных радиусов в растворе.

Модели для расчета энергий гидратации:

авторы	схема	
<p>Ван-Аркель и Де-Бур</p>		$\Delta G_i^{(s)} = N_A \sum_i W_i ;$ <p>1. испарение n молекул воды (в соответствии с числом гидратации), $W_1 = n\lambda;$ λ –теплота испарения 1 молекулы H_2O;</p> <p>2. образование гидратированного иона в газовой фазе, $W_2 = \gamma;$ γ - энергия ион-дипольного взаимодействия;</p> <p>3. перенесение комплексного иона радиуса $r_a = r_i + 2r_w$ в среду, $W_3 = \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\epsilon_0 r_a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right);$</p> $\Delta G_i^{(s)} = -N_A \left[-n\lambda + \gamma + \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\epsilon_0 r_a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \right]$

Эли и
Эванс
(развитие
модели
Бернала и
Фаулера)



Допущение: $\Delta S_i^{(s)} \approx 0 \Rightarrow$

$$\Delta G_i^{(s)} \approx \Delta H_i^{(s)}.$$

1. образование полости в среде путем удаления тетраэдрической группировки в газовую фазу, W_1 ;
2. расщепление тетраэдра в газовой фазе, W_2 ;
3. образование первой гидратной сферы в газовой фазе ($n = 4$),
 $W_3 = n \cdot z_i e_o \mu \cos \theta / (r_i + r_w)^2$
(μ - дипольный момент молекулы растворителя);
4. перенесение комплексного иона в среду,

$$W_4 = \frac{(z_i e_o)^2}{8\pi \epsilon_o (r_i + 2r_w)} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \cdot \frac{d\epsilon}{dT} \right);$$

5. нарушение структуры растворителя за счет встраивания гидратированного иона, W_5 ;
6. конденсация «лишней» молекулы воды, W_6 .

$$\Delta H_i^{(s)} = \text{const} - \frac{N_A n z_i e_o \mu \cos \theta}{(r_i + r_w)^2} - \frac{(z_i e_o)^2 \cdot N_A}{8\pi \epsilon_o (r_i + 2r_w)} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \cdot \frac{d\epsilon}{dT} \right)$$

Лекция 23

§ 4. Термодинамические свойства растворов электролитов.

п.1. Электрохимический потенциал. Химические потенциалы ионов и электролита.

Система: многокомпонентная, многофазная, включающая проводящие фазы.

Процесс: бесконечно малый, обратимый, приводящий к изменению концентраций s заряженных и l незаряженных частиц; $T, p = \text{const}$.

Изменение свободной энергии Гиббса фазы t :

$$\begin{aligned} dG^{(t)} &= \sum_{k=1}^{k=l} \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T,p,n_{j \neq k}}^{(t)} dn_k^{(t)} + \sum_{i=1}^{i=s} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}^{(t)} dn_i^{(t)} + \left(\frac{\partial G}{\partial q} \right)_{T,p}^{(t)} dq^{(t)} = \\ &= \sum_{k=1}^{k=l} \mu_k^{(t)} dn_k^{(t)} + \sum_{i=1}^{i=s} \mu_i^{(t)} dn_i^{(t)} + \left(\frac{\partial G}{\partial q} \right)_{T,p}^{(t)} dq^{(t)}. \end{aligned} \quad (23.1)$$

Общий заряд фазы (t):

$$q^{(t)} = \sum_{i=1}^{i=s} n_i^{(t)} \cdot q_i^{(t)}$$

заряд 1 моль частиц с зарядом ($z_i e_0$):

$$q_i = z_i e_0 N_A = z_i F$$

$$q^{(t)} = \sum_{i=1}^{i=s} n_i^{(t)} \cdot z_i F;$$

\Rightarrow

$$dq^{(t)} = \sum_{i=1}^{i=s} z_i F dn_i^{(t)};$$

Электрическая составляющая изменения свободной энергии

- равна работе по переносу заряда q внутрь фазы t или работе по преодолению разности электрических потенциалов $\varphi^{(t)}$:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial q} \right)_{T,p}^{(t)} dq^{(t)} = \varphi^{(t)} dq^{(t)} =$$

$$= \sum_{i=1}^{i=s} z_i F \varphi^{(t)} dn_i^{(t)};$$

$\varphi^{(t)}$ – внутренний потенциал фазы t

- измеряется работой переноса единичного положительного заряда из точки в бесконечности в вакууме внутрь фазы t , в условиях, когда исключено какое-либо взаимодействие кроме электростатического и положения других зарядов не меняются;

$$dG^{(t)} = \sum_{k=1}^{k=l} \mu_k^{(t)} dn_k^{(t)} + \sum_{i=1}^{i=s} \mu_i^{(t)} dn_i^{(t)} + \sum_{i=1}^{i=s} z_i F \varphi^{(t)} dn_i^{(t)} = \sum_{k=1}^{k=l} \mu_k^{(t)} dn_k^{(t)} + \sum_{i=1}^{i=s} (\mu_i^{(t)} + z_i F \varphi^{(t)}) dn_i^{(t)}; \quad (23.2a)$$

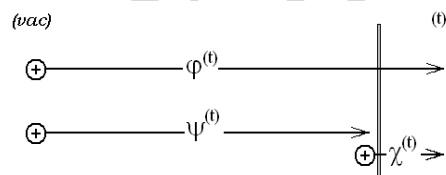
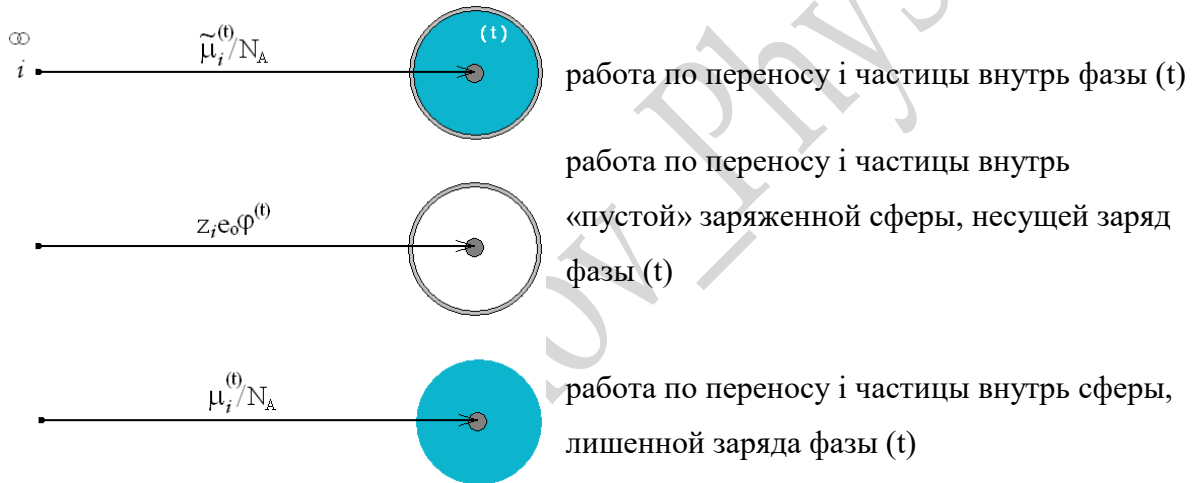
Гуггенгейм: $\tilde{\mu}_i^{(t)} \equiv \mu_i^{(t)} + z_i F \varphi^{(t)}$ - **электрохимический потенциал** (23.3)

- свободная энергия Гиббса 1 моль заряженных частиц i -сорта в системе, при заданном ее состоянии.

$$\Rightarrow dG^{(t)} = \sum_{k=1}^{k=l} \mu_k^{(t)} dn_k^{(t)} + \sum_{i=1}^{i=s} \tilde{\mu}_i^{(t)} dn_i^{(t)}. \quad (23.2b)$$

Физический смысл величин, входящих в выражение для электрохимического потенциала:

пусть фаза (t) имеет форму сферы, а весь ее заряд распределен в тонком поверхностном слое;
заряженная частица i находится на бесконечном удалении от фазы (t) в вакууме.



$\varphi^{(t)}$ – внутренний потенциал фазы t

- **Гальвани-потенциал,**

$\psi^{(t)}$ – внешний потенциал фазы t

- **Вольта-потенциал,**

$\chi^{(t)}$ – поверхностный потенциал фазы t ;

$$\varphi^{(t)} = \psi^{(t)} + \chi^{(t)}$$

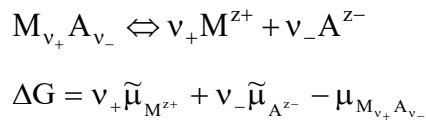
Для системы, состоящей из Q фаз изменение энергии Гиббса, согласно (23.3):

$$dG = \sum_{t=1}^Q dG^{(t)} = \sum_{t=1}^Q \sum_{k=1}^{k=l} \mu_k^{(t)} dn_k^{(t)} + \sum_{t=1}^Q \sum_{i=1}^{i=s} \tilde{\mu}_i^{(t)} dn_i^{(t)} \quad (23.4)$$

Условия равновесия для такой системы ((dG)_{T,p} = 0):

$$\left\{ \begin{array}{l} T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(Q)} \\ p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(Q)} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(Q)} \\ \mu_l^{(1)} = \mu_l^{(2)} = \dots = \mu_l^{(Q)} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \tilde{\mu}_1^{(1)} = \tilde{\mu}_1^{(2)} = \dots = \tilde{\mu}_1^{(Q)} \\ \tilde{\mu}_s^{(1)} = \tilde{\mu}_s^{(2)} = \dots = \tilde{\mu}_s^{(Q)} \end{array} \right. \quad (23.5)$$

Диссоциация электролита при T, p = const:



при равновесии

$$\Delta G = 0 \Rightarrow \mu_{M_{v_+} A_{v_-}} = v_+ \tilde{\mu}_{M^{z_+}} + v_- \tilde{\mu}_{A^{z_-}} = v_+ \mu_{M^{z_+}} + v_+ z_+ F\phi + v_- \mu_{A^{z_-}} + v_- z_- F\phi$$

по условию электронейтральности $z_+ v_+ = |z_-| v_-$

$$\Rightarrow \mu_{M_{v_+} A_{v_-}} = v_+ \mu_{M^{z_+}} + v_- \mu_{A^{z_-}},$$

$$\mu_{M_{v_+} A_{v_-}}^{\circ} + RT \ln a_{M_{v_+} A_{v_-}} = v_+ \mu_{M^{z_+}}^{\circ} + v_+ RT \ln a_{M^{z_+}} + v_- \mu_{A^{z_-}}^{\circ} + v_- RT \ln a_{A^{z_-}} =$$

$$= v_+ \mu_{M^{z_+}}^{\circ} + v_- \mu_{A^{z_-}}^{\circ} + RT \ln a_{M^{z_+}}^{v_+} a_{A^{z_-}}^{v_-},$$

обозначим: $a_{M^{z_+}}^{v_+} a_{A^{z_-}}^{v_-} \equiv a_{\pm M_{v_+} A_{v_-}}^{v_+ v_-}$ – **средняя ионная активность** ($v = v_+ + v_-$)

- среднее геометрическое из активностей катиона и аниона $(x_{\text{ср.геом.}} = \sqrt[v]{x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_n})$.

$$a_{\pm} = x_{\pm} \cdot f_{\pm}; \quad a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}; \quad a_{\pm} = c_{\pm} \cdot y_{\pm}$$

$$\gamma_{\pm}^v \equiv \gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}; \quad y_{\pm}^v \equiv y_+^{v_+} y_-^{v_-};$$

$$x_{\pm}^v \equiv x_+^{v_+} x_-^{v_-}; \quad m_{\pm}^v \equiv m_+^{v_+} m_-^{v_-};$$

$$\left. \begin{array}{l} m_+ = v_+ m \\ m_- = v_- m \end{array} \right\} \Rightarrow m_{\pm}^v = m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-} = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}) \cdot m^{(v_+ + v_-)} \Rightarrow$$

$$m_{\pm} = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/v} \cdot m$$

п.2. Выбор стандартного состояния.

Двухфазная двухкомпонентная система жидкость – пар в состоянии равновесия:

жидкость – раствор электролита,

пар – идеальный газ

((1) – растворитель,

(2) – растворенный электролит).

химический потенциал электролита в паре $\mu_2^{\text{пар}} = \mu_2^{\circ}(T) + RT \ln c_2^{\text{пар}} ;$ (23.6)

химический потенциал электролита в
растворе

(взаимодействия между ионами и
молекулами растворителя в
конденсированной фазе учтем с помощью
дополнительного слагаемого)

$$\mu_2^{\text{раств.}} = \mu_2^{\circ}(T) + RT \ln c_2^{\text{раств.}} + \mu'_2, \quad (23.7)$$

$$\mu_2^{\text{пар}} = \mu_2^{\text{раств.}}$$

при равновесии

$$\Rightarrow \mu'_2 = RT \ln \left(\frac{c_2^{\text{пар}}}{c_2^{\text{раств.}}} \right). \quad (23.8)$$

μ'_2 - отражает полное взаимодействие в растворе, включает ион-ионные и ион-дипольные взаимодействия. В предельно разбавленном растворе ион-ионные взаимодействия практически исчезают.

полное взаимодействие в предельно
разбавленном растворе определяется

ион-дипольными взаимодействиями

$$\equiv \mu_2'^* ;$$

по мере увеличения концентрации
электролита возникают ион-ионные и
изменяются

$$\equiv \mu_2'' ;$$

ион-дипольные взаимодействия

$$\Rightarrow \mu'_2 = \mu_2'^* + \mu_2'' ; \quad (23.9)$$

закон Генри для распределения
растворенного вещества (электролита)
между жидкостью и паром при $T, p = \text{const}$ -
справедлив для растворов, имеющих
свойства «предельно разбавленных»
(см. Лекция 8);

$$K_2 = \frac{c_2^{\text{пар}}}{c_2^{\text{о.раств.}}} \quad (23.10)$$

$c_2^{\text{о.раств.}}$ - концентрация электролита в
предельно разбавленном растворе.

(23.9, 23.10) \Rightarrow

$$\mu_2' = \mu_2^* = RT \ln \left(\frac{c_2^{\text{пар}}}{c_2^{\text{о.раств.}}} \right) =$$

$$= RT \ln K_2 \quad (23.11)$$

для предельно разбавленного раствора:

(23.7, 23.9, 23.11) \Rightarrow

$$\mu_2^{\text{раств.}} = \mu_2^{\circ}(T) + RT \ln c_2^{\text{раств.}} +$$

$$+ \mu_2' + \mu_2'' =$$

$$= \mu_2^{\circ}(T, p) + RT \ln c_2^{\text{раств.}} + \mu_2'' \quad (23.12)$$

для раствора конечной концентрации:

где

$$\mu_2^{\circ}(T, p) = \mu_2^{\circ}(T) + RT \ln K_2 .$$

(23.12) \Rightarrow
в области предельного разбавления раствора
($\mu_2'' = 0$):

$$\mu_2^{\text{раств.}} = \mu_2^{\circ}(T, p) + RT \ln c_2^{\text{раств.}} .$$

проведем замену:

$$\mu_2'' \equiv RT \ln y_{\pm} + F_2 =$$

$$= vRT \ln y_{\pm} + F_2, \quad (23.13)$$

где F_2 – произвольно выбранная константа, не зависящая от концентрации электролита
– служит для выбора стандартного состояния, для которого принимается $y_{\pm} = 1$;
при $F_2 = 0$ значение $y_{\pm} = 1$ соответствует предельно разбавленному раствору.

μ_2'' - характеризует полное взаимодействие в растворе конечной концентрации и равна
работе переноса 1 моль электролита из бесконечно разбавленного раствора концентрации
 $c_2^{\text{о.раств.}}$, для которого выполняется закон Генри, в данный реальный раствор.

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{\circ}(T, p) + \nu RT \ln c_{\pm} y_{\pm} = \underbrace{\mu_{\pm}^{\circ}(T, p)}_{\mu_{\pm}^{\text{идеал.}}} + \nu RT \ln c_{\pm} + \nu RT \ln y_{\pm}$$

$\mu_{\pm}^{\text{идеал.}}$ - химический потенциал электролита в гипотетическом «идеальном»

(стандартном) растворе;

$\nu RT \ln y_{\pm} = \mu_{\pm} - \mu_{\pm}^{\text{идеал.}}$ – избыточный химический потенциал, – мера полного взаимодействия, отсчитываемого от стандартного состояния.

Предельно разбавленный раствор – стандартное состояние для отсчета значений коэффициентов активности.

В качестве стандартного состояния растворенного электролита для отсчета химического потенциала выбирают состояние гипотетического раствора, в котором

при всех T и p $c_{\pm} = 1$ ($m_{\pm} = 1$) и $y_{\pm} = 1$ ($\gamma_{\pm} = 1$),

- раствор единичной концентрации, в котором взаимодействия растворенного электролита такие же, как в бесконечно разбавленном растворе.

§ 5. Ион–ионные взаимодействия в растворах электролитов.

Экспериментальное определение коэффициентов активности.

Ионная сила раствора.

Методы определения коэффициентов активности электролитов

1. **прямые методы** – основаны на исследовании свойств электролита

- по давлению пара растворенного вещества,
- по распределению вещества между двумя несмешивающимися жидкостями,
- по электродвижущей силе электрохимической цепи;

2. **косвенные методы** – основаны на изучении свойств растворителя

- по давлению пара растворителя,
- по повышению температуры кипения раствора,
- по понижению температуры замерзания раствора,
- по осмотическому давлению.

Пример. Определение коэффициента активности электролита по его распределению между двумя несмешивающимися жидкостями

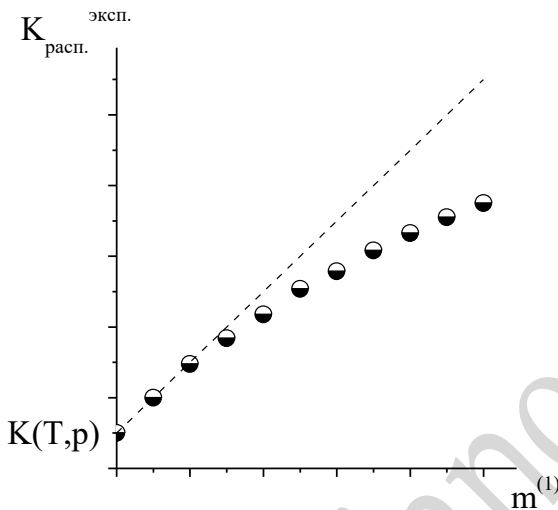
электролит $M_{v_+} A_{v_-}$ распределяется между двумя несмешивающимися растворителями, один

из которых - вода (1). При равновесии в системе при $T, p = \text{const}$ $\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)}$

$$\Rightarrow \mu_2^{\circ(1)}(T, p) + RT \ln m^{(1)} \gamma_2^{(1)} = \mu_2^{\circ(2)}(T, p) + RT \ln m^{(2)} \gamma_2^{(2)};$$

$$K(T, p) = \frac{m^{(1)} \gamma_2^{(1)}}{m^{(2)} \gamma_2^{(2)}} = \exp\left(\frac{\mu_2^{\circ(2)}(T, p) - \mu_2^{\circ(1)}(T, p)}{RT}\right);$$

$$K^{\text{эксп.}}(T, p, m^{(1)}, m^{(2)}) \equiv \frac{m^{(1)}}{m^{(2)}} - \text{экспериментально определяемая характеристика.}$$

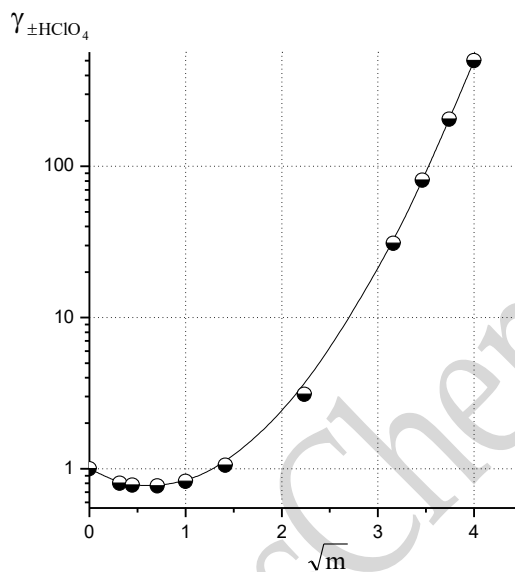
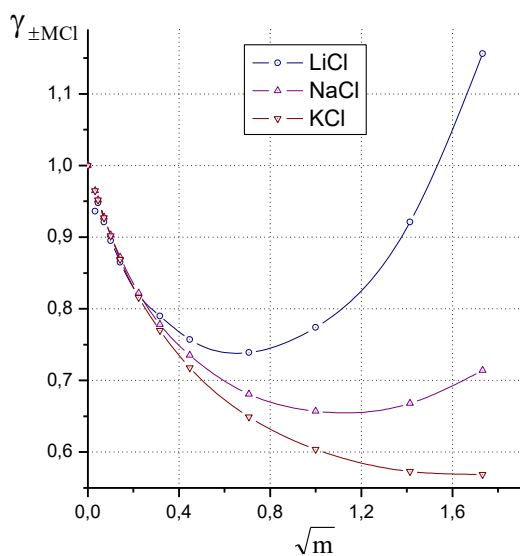


Из экспериментальных данных, экстраполяцией на бесконечно разбавленный раствор находят значение термодинамической константы распределения $K(T, p)$.

Растворимость электролитов в органических растворителях обычно мала, настолько, что растворы можно считать предельно разбавленными, приняв $\gamma_2^{(2)} = 1$,

$$\Rightarrow \gamma_2^{(1)} = \frac{m^{(2)}}{m^{(1)}} \cdot K(T, p), \quad \gamma_{\pm}^{(1)} = \left[\frac{m^{(2)}}{m^{(1)}} \cdot K(T, p) \right]^{1/\nu}.$$

Экспериментальные зависимости средних ионных коэффициентов активности:



Эмпирические закономерности, установленные Г.Льюисом:

1. в области низких концентраций чистых растворов электролитов средние ионные коэффициенты активности электролита определяются концентрацией и зарядом образующихся ионов и не зависят от других их свойств;
2. средние ионные коэффициенты активности электролита в разбавленных растворах нескольких электролитов определяются общей концентрацией всех присутствующих в растворе ионов и их зарядом и не зависят от их химической природы.

Ионная сила раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad \text{или}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (23.14)$$

Лекция 24

§ 6. Термодинамические основы теории межмолекулярного взаимодействия.

Электростатическая теория сильных электролитов. Модель, вывод основного уравнения, его решение, вывод уравнения для коэффициентов активности.

Уравнение Дебая-Хюккеля второго приближения.

Согласно (23.14), для растворенного электролита

$$\mu_2 = \mu_2^\circ(T, p) + \nu RT \ln c_{\pm} y_{\pm} = \underbrace{\mu_2^\circ(T, p) + \nu RT \ln c_{\pm}}_{\mu_2^{\text{идеал.}}} + \nu RT \ln y_{\pm};$$

для отдельных заряженных частиц

$$\mu_i = \underbrace{\mu_i^\circ(T, p) + RT \ln c_i}_{\mu_i^{\text{идеал.}}} + RT \ln y_i, \quad (24.1)$$

где $\mu_i^{\text{идеал.}}$ - химический потенциал i -иона (1 моль) в гипотетическом «идеальном» (стандартном) растворе, в котором $y_i = 1$);

$$\Rightarrow \mu_i - \mu_i^{\text{идеал.}} = RT \ln y_i,$$

т.е. химические потенциалы i -иона в реальном и «идеальном» (модельном) растворах различаются на величину парциальной энергии взаимодействия иона с окружающей средой.

$$g_i \equiv \frac{1}{N_A} \cdot RT \ln y_i \quad (24.2)$$

- энергия взаимодействия i -иона (одной частицы) со всеми заряженными частицами в растворе. Расчет g_i возможен, если известна структура раствора и природа сил взаимодействия между частицами, его образующими.

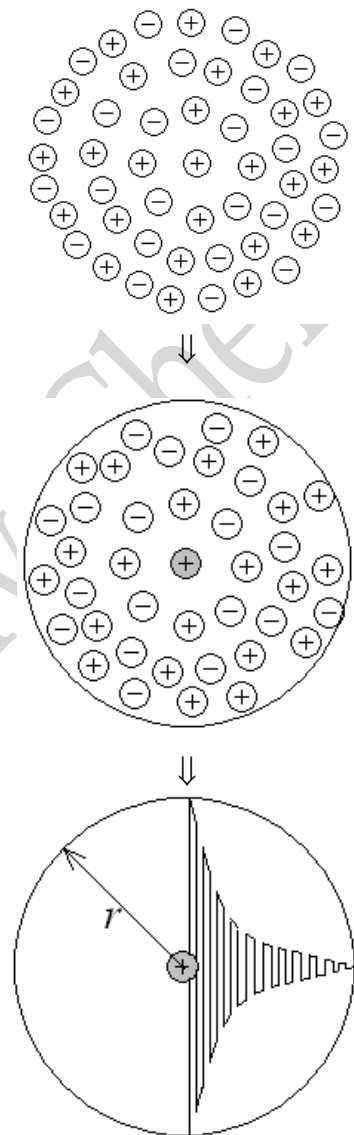
В общем случае ни то, ни другое не известно.

Необходима модель, отражающая наиболее характерные (значимые) взаимодействия, определяющие отклонения в поведении реального раствора электролита конечной концентрации от «идеального» (модельного).

Питер Дебай, Эрих Хюккель (1923 г)

В основе модели следующие допущения:

1. электролит полностью диссоциирован (сильный);
2. имеет место правильное чередование положительно и отрицательно заряженных частиц, как следствие их статистического распределения по объему раствора;
3. в системе можно выделить центральный ион и обозначить линейные размеры ионной атмосферы, компенсирующей заряд центрального иона (*схема справа – утрирована, модель подразумевает значительно большее разбавление, т.е. значительно большие расстояния между частицами*)
4. диэлектрическая проницаемость среды в любой точке равна макро диэлектрической проницаемости раствора
5. отклонения в поведении растворов конечной концентрации от поведения предельно разбавленных (модельный) растворов определяются взаимодействиями между заряженными частицами (ион-ионными); взаимодействия ионов с молекулами растворителя предполагаются второстепенными.



Замечания к модели:

1. пренебрегаются явления сольватации; особенности поведения растворов электролитов объясняются исключительно электростатическими (кулоновскими) взаимодействиями между ионами;
2. не находят отражение индивидуальные особенности ионов (строение, поляризуемость, способность к сольватации, т.п.)
3. макро диэлектрическая проницаемость раствора не соответствует величине диэлектрической проницаемости среды вблизи иона

Пример: диэлектрическая проницаемость чистой воды $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}^{25^\circ\text{C}} = 78,5$,
диэлектрическая проницаемости молекул воды, находящихся в первой гидратной сфере $\epsilon \approx 6 - 7$,
диэлектрическая проницаемость вакуума $\epsilon = 1$.

Вывод основного уравнения

К распределению заряда вокруг иона применимо уравнение Пуассона, связывающее плотность заряда с потенциалом:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon}, \quad (24.3)$$

$$\text{где } \nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} -$$

оператор Лапласа,

ψ - потенциал,

ρ - средняя плотность заряда в точке, где измеряется потенциал,

ϵ - диэлектрическая проницаемость среды.

Замечание:

ур. Пуассона строго применимо к непрерывному заряду.

Плотность заряда – алгебраическая сумма зарядов (с учетом их знаков) в единице объема на расстоянии r от центрального иона, где потенциал равен ψ :

$$\rho = \sum_i (z_i e_0) n_i, \quad (24.4)$$

где n_i – число ионов i -сорта (в штуках) в единице объема.

Предполагаем, что к распределению зарядов в ионной атмосфере вокруг центрального иона применимо распределение Больцмана:

$$n_i = \bar{n}_i \cdot \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right), \quad (24.5)$$

где \bar{n}_i – среднее число ионов i -сорта в единице объема,

U_i – энергия иона i -сорта,

соответствующая потенциалу ψ .

Поскольку предполагаем исключительно кулоновские взаимодействия, энергия иона i -сорта определяется величиной электрического потенциала:

$$U_i = (z_i e_o) \psi \quad (24.6)$$

$$(24.4) - (24.6) \Rightarrow \rho = \sum_i (z_i e_o) \bar{n}_i \cdot \exp\left(-\frac{z_i e_o \psi}{kT}\right) \quad (24.7)$$

Упростим, разложив экспоненту в ряд ($e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots$), и ограничимся двумя первыми слагаемыми:

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_i (z_i e_o) \bar{n}_i \cdot \left(1 - \frac{z_i e_o \psi}{kT}\right) = \quad (24.8) \\ &= \sum_i (z_i e_o) \bar{n}_i - \sum_i \left(\frac{(z_i e_o)^2 \bar{n}_i \psi}{kT}\right) \end{aligned}$$

Замечание:

разложение оправдано для малых x , т.е. при условии $(z_i e_o \psi) \ll kT$

- энергия электростатического взаимодействия мала по сравнению с термической энергией, что допустимо для разбавленных растворов.

По условию электронейтральности сумма всех зарядов в единице объема раствора равна нулю $\sum_i (z_i e_o) \bar{n}_i = 0$

$$\rho = -\sum_i \left(\frac{(z_i e_o)^2 \bar{n}_i \psi}{kT}\right) \quad (24.9)$$

\Rightarrow

$$(24.3), (24.9) \Rightarrow \nabla^2 \psi = \frac{4\pi}{\epsilon} \cdot \frac{e_o^2}{kT} \sum_i z_i^2 \bar{n}_i \psi \quad (24.10)$$

$$\Rightarrow \nabla^2 \psi = \alpha^2 \psi, \quad (24.11)$$

$$\text{где } \alpha^2 \equiv \frac{4\pi}{\epsilon} \cdot \frac{e_o^2}{kT} \sum_i z_i^2 \bar{n}_i .$$

Для выяснения физического смысла α рассмотрим зависимость $\alpha = f(c_i)$:

$$\bar{n}_i = \frac{N_A c_i}{1000}, \quad \text{где } c_i \text{ (моль/л)} \quad \Rightarrow \quad \alpha^2 \equiv \frac{4\pi}{\epsilon} \cdot \frac{e_o^2}{kT} \cdot \frac{N_A}{1000} \sum_i z_i^2 c_i ;$$

$$(23.14): I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \Rightarrow \quad \kappa^2 \equiv \frac{8\pi}{\varepsilon} \cdot \frac{e_0^2}{kT} \cdot \frac{N_A}{1000} \cdot I \quad (24.12)$$

$$\Rightarrow \quad \kappa^2 \sim I; \quad \text{для электролита } 1:1 : \kappa \sim \sqrt{c} \quad (*).$$

Размерность:

$$(24.11) \quad \Rightarrow \quad \kappa = \sqrt{\frac{4\pi}{\varepsilon} \cdot \frac{e_0^2}{kT} \sum_i z_i^2 \bar{n}_i}$$

$4\pi, z_i$ – безразмерные величины;

$$\left[\frac{e_0^2}{\varepsilon \cdot r} \right] = [\text{энергия}] \quad (\text{смотри Лекция 25, модель Борна})$$

$$\left[\frac{e_0^2}{\varepsilon} \right] = [\text{энергия} \times \text{длина}];$$

$$[kT] = [\text{энергия}];$$

$$[\bar{n}_i] = \left[\frac{1(\text{штуки})}{\text{объем}} \right] = \left[\frac{1}{(\text{длина})^3} \right];$$

$$\Rightarrow \quad [\kappa] = \left(\frac{[\text{энергия} \times \text{длина}]}{[\text{энергия}]} \cdot \left[\frac{1}{(\text{длина})^3} \right] \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{[\text{длина}]} \quad (**).$$

(*), (**) $\Rightarrow (1/\kappa)$ увеличивается/уменьшается при уменьшении/увеличении концентрации электролита и имеет размерность длины;

Величину $(1/\kappa)$ рассматривают как эффективный радиус ионной атмосферы (длина ионной атмосферы, дебаевская длина).

Количественные оценки

$$1:1 \text{ электролит, водный раствор, } T = 298 \text{ К:} \quad 1/\kappa = 2 \cdot 10^{-8} \cdot c^{-1/2} \text{ (см)}$$

$$\text{при } c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л } 1/\kappa = 2 \cdot 10^{-7} \text{ (см)}$$

$$(\text{ионный радиус } \sim 10^{-8} \text{ см } (r_{K^+} = 1,33 \text{ \AA} = 1,33 \cdot 10^{-8} \text{ см}))$$

\Rightarrow длина ионной атмосферы в 10 раз больше размеров иона;

$$\text{при } c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л } 1/\kappa = 2 \cdot 10^{-6} \text{ (см)}$$

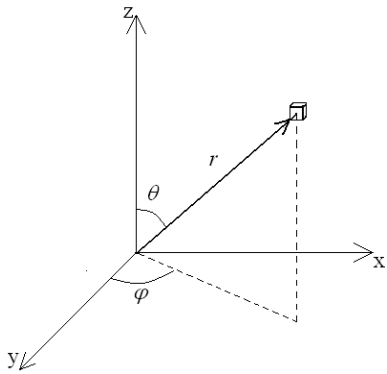
\Rightarrow длина ионной атмосферы в 100 раз больше размеров иона;

$$\text{при } c = 1 \text{ моль/л } 1/\kappa = 2 \cdot 10^{-8} \text{ (см)}$$

\Rightarrow длина ионной атмосферы соизмерима с размерами ион – в этом случае нельзя делать предположение о центральном ионе, как точечном заряде, взаимодействующем с ионной атмосферой;

т.е. модель справедлива для растворов $c < 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Решение основного уравнения



в декартовых
координатах

$$(24.11) : \nabla^2 \psi = \kappa^2 \psi$$

в сферических
координатах

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \right) + \frac{2}{r} \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = \kappa^2 \psi \quad (24.13)$$

Решение:

$$\psi = A \cdot (1/r) \cdot \exp(\kappa r) + A' \cdot (1/r) \cdot \exp(-\kappa r); \quad (24.14)$$

значения постоянных A, A' находим из граничных условий:

1. $r \rightarrow \infty$ (радиус ионной атмосферы стремится к бесконечности \equiv раствор стремится к бесконечно разбавленному):

$$\psi_{r \rightarrow \infty} = A \cdot [(1/r) \cdot \exp(\kappa r)]_{r \rightarrow \infty} + A' \cdot [(1/r) \cdot \exp(-\kappa r)]_{r \rightarrow \infty} = 0$$

$$[(1/r) \cdot \exp(\kappa r)]_{r \rightarrow \infty} = \infty \Rightarrow A = 0;$$

$$[(1/r) \cdot \exp(-\kappa r)]_{r \rightarrow \infty} = 0$$

2. $r \rightarrow 0$, потенциал стремится к потенциалу точечного заряда

$$[(1/r) \cdot \exp(-\kappa r)]_{r \rightarrow 0} = [1/r]_{r \rightarrow 0}$$

$$\psi_{r \rightarrow 0} = A' \cdot \frac{1}{r} = \frac{z_i e_0}{\epsilon r} \Rightarrow A' = \frac{z_i e_0}{\epsilon}$$

$$\Rightarrow \psi = \frac{z_i e_0}{\epsilon r} \cdot \exp(-\kappa r). \quad (24.15)$$

Разложим в ряд: $\exp(-\kappa r) = 1 - \kappa r + \frac{1}{2}(\kappa r)^2 + \dots$

$$\psi = \frac{z_i e_0}{\epsilon r} \cdot [1 - \kappa r] = \frac{z_i e_0}{\epsilon r} - \frac{z_i e_0}{\epsilon} \cdot \kappa \equiv \psi' + \psi'' \quad (24.16)$$

$$\psi' = \frac{z_i e_0}{\epsilon r} \quad - \text{ потенциал поля точечного заряда на расстоянии } r \text{ от него} \quad (24.17)$$

\Rightarrow - потенциал центрального иона.

$$\psi'' = -\frac{z_i e_0}{\epsilon} \cdot \kappa \quad - \text{ потенциал поля ионной атмосферы.} \quad (24.18)$$

При $\kappa \rightarrow 0$ (в области предельного разбавления раствора) $\psi''_{\kappa \rightarrow 0} = 0$; $\psi = \psi'$.

Концентрационная зависимость потенциала ψ'' определяет термодинамические свойства реального раствора электролита.

Из (24.2) $\Rightarrow N_A \cdot g_i = U_{\text{эл.}}$ – работа заряджения 1 моль частиц раствора до данного значения

потенциала:
$$U_{\text{эл.}} = \int_0^{\psi''} N_A (z_i e_o) d\psi ;$$

если $c \rightarrow 0$ (раствор предельно разбавленный) $\psi''_{c \rightarrow 0} = 0; U_{\text{эл.}} = 0$.

Заряд частиц (в процессе заряджения) меняется от 0 до $z_i e_o$; примем, что средний заряд является непрерывной функцией потенциала и прямо пропорционален ему: $z_i e_o = a\psi$.

Энергия заряджения 1 иона:

$$u_{\text{эл.}} = \int_0^{\psi''} z_i e_o d\psi = \int_0^{\psi''} a\psi d\psi = \frac{a\psi''^2}{2} \Rightarrow u_{\text{эл.}} = \frac{z_i e_o \psi''}{2};$$

энергия заряджения 1 моль частиц:
$$U_{\text{эл.}} = \frac{N_A (z_i e_o) \psi''}{2} \quad (24.19)$$

(24.18), (24.19) $\Rightarrow U_{\text{эл.}} = -\frac{(z_i e_o)^2 N_A}{2\varepsilon} \cdot \varphi \quad (24.20)$

- разность энергий заряджения частиц раствора при данной конечной концентрации и нулевой концентрации.

$$\Rightarrow U_{\text{эл.}} = RT \ln y_i = -\frac{(z_i e_o)^2 N_A}{2\varepsilon} \cdot \varphi \Rightarrow \ln y_i = -\frac{(z_i e_o)^2}{2\varepsilon kT} \cdot \varphi \quad (24.21)$$

(24.12), (24.21) $\Rightarrow \lg y_i = -z_i^2 \cdot A\sqrt{I}, \quad (24.22)$

где
$$A = \frac{e_o^3}{\ln 10} \cdot \sqrt{\frac{2\pi N_A}{(\varepsilon kT)^3 \cdot 10^3}} \quad (24.23)$$

Расчетную величину y_i ($\lg y_i$) нельзя проверить экспериментально, используем средние

характеристики:
$$y_{\pm} = (y_+^{v_+} \cdot y_-^{v_-})^{\frac{1}{(v_+ + v_-)}} \Rightarrow \lg y_{\pm} = \frac{1}{(v_+ + v_-)} [v_+ \lg y_+ + v_- \lg y_-]$$

$$\Rightarrow \boxed{\lg y_{\pm} = -|z_+ z_-| A\sqrt{I}} \quad \text{предельный закон Дебая-Хюккеля} \quad (24.24)$$

- справедлив для разбавленных растворов электролитов $c < 10^{-2}$ моль/л, что обусловлено сделанными при выводе допущениями:

1. предположение о непрерывности заряда справедливо при условии, что можно пренебречь собственными размерами ионов; ионы рассматриваются как материальные точки;
2. применение распределения Больцмана (24.5) и его разложение (24.8) справедливо для разбавленных растворов;
3. использование значения ϵ , соответствующего макродиелектрической проницаемости растворителя оправдано для растворов в состоянии высокого разбавления.

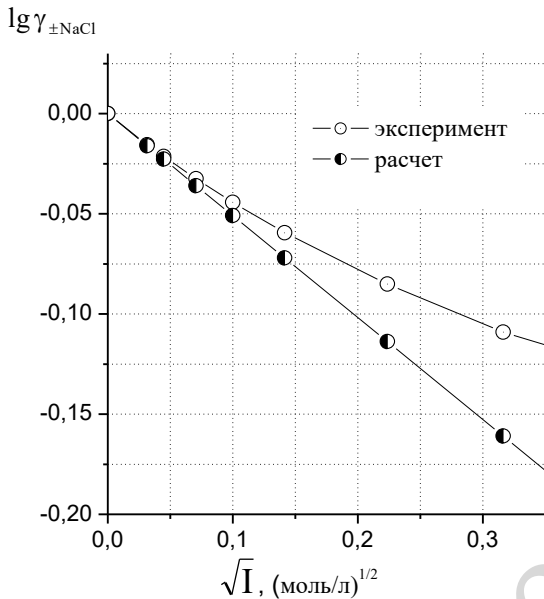


Рис. 24.1. Экспериментальные и расчетные (по ур. 24.24, $A = 0,5092$ моль^{-1/2}л^{1/2}) зависимости средних ионных коэффициентов активности NaCl при 25 °С в водных растворах.

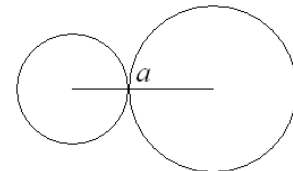
Совершенствование теории Дебая-Хюккеля

Второе приближение: отказ от представлений ионов

материальными точками – наделение их конечными размерами;

a – минимальное расстояние сближения ионов

или средний радиус ионов.



$$\lg y_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}}, \quad \text{уравнение второго приближения} \quad (24.25)$$

где $A = \frac{e_0^3}{\ln 10} \cdot \sqrt{\frac{2\pi N_A}{(\epsilon kT)^3 \cdot 10^3}}$, $B = \sqrt{\frac{8\pi e_0^2 N_A}{\epsilon kT \cdot 10^3}}$.

- справедливо для растворов электролитов $c < 10^{-1}$ моль/л.

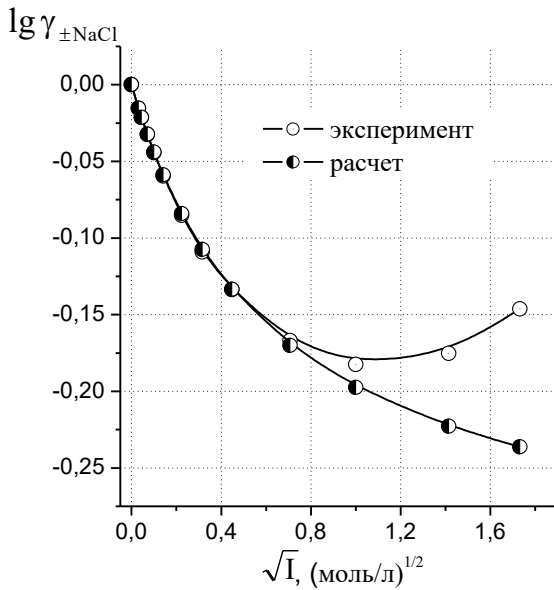


Рис. 24.2. Экспериментальные и расчетные (по ур. 24.25, $A = 0,5092 \text{ моль}^{-1/2}\text{л}^{1/2}$, $B = 0,3287 \text{ \AA}^{-1} \text{ моль}^{-1/2}\text{л}^{1/2}$, $a = 4.8 \text{ \AA}$) зависимости средних ионных коэффициентов активности NaCl при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ в водных растворах.

Третье приближение: добавление слагаемого, описывающего возрастание значений коэффициентов активности с увеличением концентрации;
C – сугубо эмпирическая постоянная, не имеющая физического смысла.

$$\lg y_{\pm} = -\frac{|z_+z_-| A\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + C, \text{ уравнение третьего приближения} \quad (24.26)$$

- справедливо для растворов электролитов с $< 1 \text{ моль/л}$.

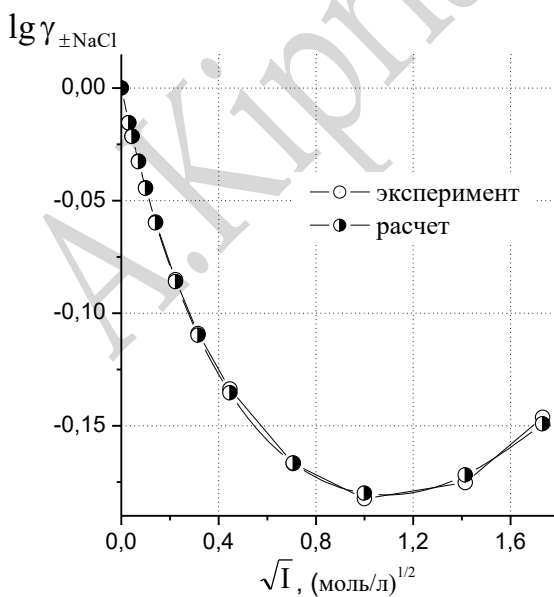


Рис. 24.3. Экспериментальные и расчетные (по ур. 24.26, $A = 0,5092 \text{ моль}^{-1/2}\text{л}^{1/2}$, $B = 0,3287 \text{ \AA}^{-1} \text{ моль}^{-1/2}\text{л}^{1/2}$, $a = 4.0 \text{ \AA}$, $C = 0,040 \text{ моль}^{-1}\text{л}$) зависимости средних ионных коэффициентов активности NaCl при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ в водных растворах.

$$\lg y_{\pm} = -\frac{|z_+z_-| A\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} - \frac{s}{\nu} \lg a_1 - \lg\left(1 + \frac{(\nu - s)mM_1}{1000}\right), \quad (24.27)$$

уравнение Робинсона-Стокса

где a_1 – активность воды в растворе электролита,
 s – число гидратации электролита,
 ν – стехиометрический коэффициент – сумма чисел ионов, на которые диссоциирует молекула электролита,
 M_1 – молярная масса растворителя,
 m – моляльность раствора.

А.Кирьянов PhysChem

Лекция 25

§ 7. Неравновесные явления в растворах электролитов.

Условием равновесия термодинамической системы является отсутствие градиентов факторов интенсивности:

$T = \text{const}$	$\text{grad } T = 0$	условие термического равновесия
$p = \text{const}$	$\text{grad } p = 0$	условие механического равновесия
$\varphi = \text{const}$	$\text{grad } \varphi = 0$	условие электростатического равновесия
$\mu_i = \text{const}$	$\text{grad } \mu_i = 0$	
$a_i = \text{const}$	$\text{grad } a_i = 0$	условие химического равновесия
$c_i = \text{const}$	$\text{grad } c_i = 0$	

Если одно из условий нарушено, в системе возникают процессы (потоки), устремляющие ее к состоянию равновесия:

$T \neq \text{const}$	$\text{grad } T \neq 0$	поток термодиффузии
$p \neq \text{const}$	$\text{grad } p \neq 0$	перетекание
$\varphi \neq \text{const}$	$\text{grad } \varphi \neq 0$	поток миграции
$\mu_i \neq \text{const}$	$\text{grad } \mu_i \neq 0$	поток диффузии

п.1. Электропроводность растворов электролитов: удельная, эквивалентная.

Определения, зависимость от концентрации.

В зависимости от характера и величины электропроводности вещества условно делят на пять групп:

	Удельная сопротивление, ρ , Ом·см	Температурный коэффициент электропроводности $\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\rho} \right) \right]$, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}\text{K}^{-1}$	Примеры вещество	$\frac{1}{\rho}$, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (25°C)
1 Непроводящие тела или изоляторы	$> 10^8$	-	парафин сера	10^{-18} $2 \cdot 10^{-16}$
2 Проводники 1-го рода	$10^{-6} - 10^{-3}$	< 0	серебро (мет.) ртуть (мет.)	$6,15 \cdot 10^5$ $1,05 \cdot 10^4$
3 Полупроводники	$10^{-5} - 10^5$	> 0		
4 Проводники 2-го рода				
соли	$10^3 - 10^8$	> 0	LaF ₃ (крист.)	$3 \cdot 10^{-7}$
расплавы	$10^{-1} - 10^1$		NaCl (ж. 750 °C)	3,4
растворы электролитов	$10^0 - 10^6$		KCl(0,1 aq.)	$9,8 \cdot 10^{-2}$
5 Смешанные проводники	$10^{-6} - 10^{-3}$	≥ 0	Na(мет.)(NH ₃ (ж))	

$$R = \rho \frac{l}{S} \Rightarrow \kappa = \sigma \frac{l}{S} - \text{удельная электропроводность} \quad (25.1)$$

σ – электропроводность (проводимость),

l – длина проводника,

S – площадь электродов.

Удельная электропроводность характеризует проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными плоскими электродами, имеющими площадь 1 м^2 и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Размерность: $[\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}] \equiv [\text{См} \cdot \text{м}^{-1}]$, внесистемная единица $[\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}]$.

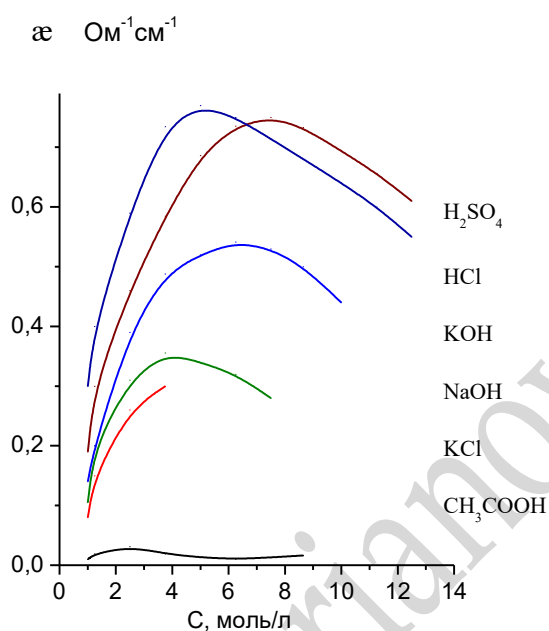


Рис. 25.1. Зависимости удельной электропроводности некоторых водных растворов электролитов от концентрации.

При $c \rightarrow 0$ удельная электропроводность стремится к значению, соответствующему электропроводности чистого растворителя:

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}}(25^\circ\text{C}) = 4,8 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$$

$$\Lambda \equiv \kappa \cdot 10^3 / c_{\text{н}} - \text{эквивалентная электропроводность} \quad (25.2)$$

или $\Lambda \equiv \kappa \cdot 10^3 / (z_+ \nu_+ + c_{\text{м}}) = \kappa \cdot 10^3 / (|z_-| \nu_- c_{\text{м}})$,

где $c_{\text{н}}$ – эквивалентная концентрация (нормальность) (моль-эquiv/л),

$c_{\text{м}}$ – молярная концентрация (молярность) (моль/л).

Эквивалентной электропроводностью называется проводимость такого объема раствора (Φ), заключенного между двумя параллельными плоскими электродами, в котором содержится 1 моль эквивалентов растворенного вещества. Электроды расположены на расстоянии 1 см друг от друга, а их площадь такова, что между ними помещается весь объем раствора.

Размерность: $[\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-эquiv}^{-1}]$.

Примеры. Экспериментальные зависимости:

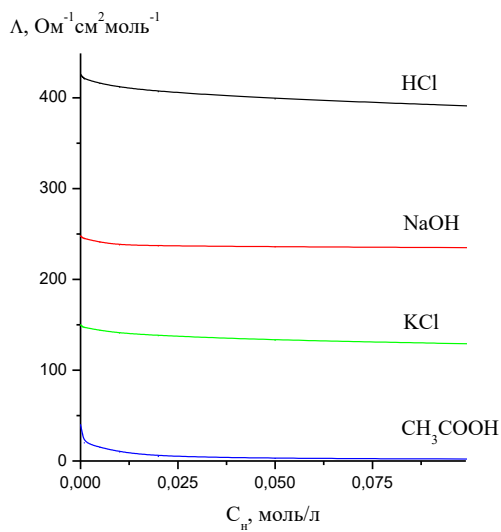


Рис. 25.2. Зависимости эквивалентной электропроводности некоторых водных растворов электролитов от концентрации.

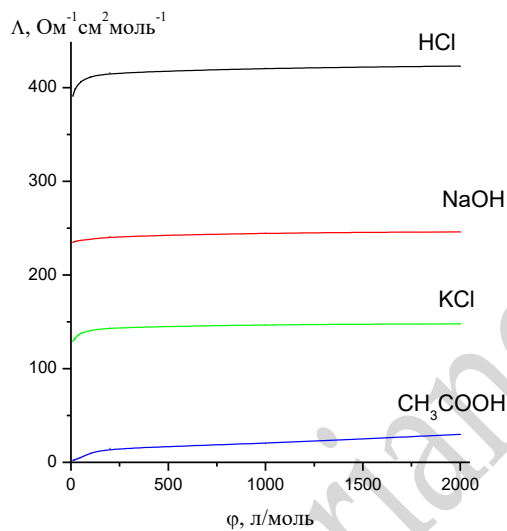


Рис. 25.3. Зависимости эквивалентной электропроводности некоторых водных растворов электролитов от величины разбавления ($\varphi = \frac{1}{c}$).

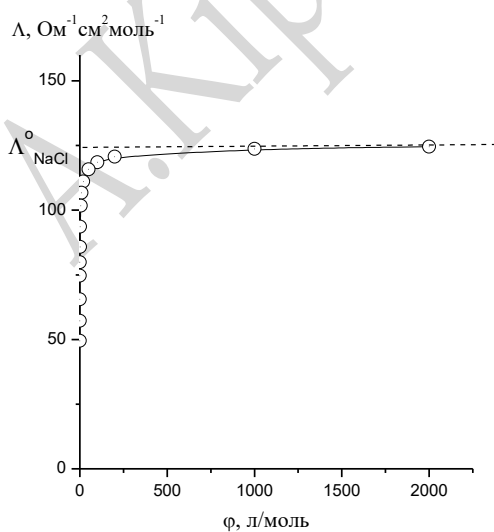


Рис. 25.4. Экспериментальная зависимость эквивалентной электропроводности водных растворов NaCl от величины разбавления ($\varphi = \frac{1}{c}$).

При $\varphi \rightarrow \infty$ ($c \rightarrow 0$) $\Lambda \rightarrow \Lambda^0 = \text{const.}$

Выполняется для сильных электролитов.

Фридрих Вильгельм Георг Кольрауш (1840-1910):

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - A\sqrt{c}$$

эмпирический закон для сильных электролитов (25.3)

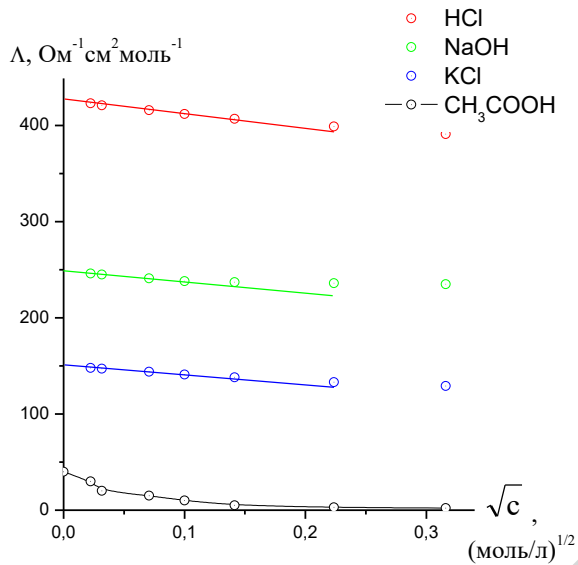


Рис. 25.5. Зависимости эквивалентной электропроводности некоторых водных растворов электролитов от квадратного корня из концентрации.

В области разбавленных растворов зависимости линейны.

Экстраполяция на $c = 0$ дает значение $\Lambda = \Lambda^{\circ}$.

Количественные соотношения:

поток миграции частиц i -сорта:
$$j_{m,i} = -\frac{z_i}{|z_i|} \cdot u_i \cdot c_i \cdot \text{grad}\phi, \quad (25.4)$$

где u_i – электрическая подвижность иона;

– средняя скорость движения иона (v_i) при единичной

напряженности электрического поля (X):
$$u_i = \frac{v_i}{X}. \quad (25.5)$$

плотность тока при условии отсутствия потока диффузии ($\text{grad } \mu_i = 0$, нет движения частиц, вызванного разностью концентраций или химических потенциалов):

$$\begin{aligned} i &= i_+ + i_- = (z_+ e_0) N_A j_{m,+} + (z_- e_0) N_A j_{m,-} = \\ &= -z_+ e_0 N_A u_+ c_+ \text{grad}\phi - |z_-| e_0 N_A u_- c_- \text{grad}\phi = \\ &= -z_+ F u_+ c_+ \text{grad}\phi - |z_-| F u_- c_- \text{grad}\phi. \end{aligned} \quad (25.6)$$

по условию электронейтральности:
$$z_+ \alpha v_+ c = |z_-| \alpha v_- c$$

$$\Rightarrow i = -\alpha z_+ v_+ c \cdot (u_+ + u_-) \cdot F \cdot \text{grad}\phi. \quad (25.7)$$

Из закона Ома: $U = I \cdot R = I \cdot \rho \cdot \frac{l}{S} \Rightarrow \varepsilon \cdot \frac{U}{l} = \frac{I}{S} \Rightarrow i = - \varepsilon \cdot \text{grad } \varphi$ (25.8)

(25.2), (25.7), (25.8) $\Rightarrow \Lambda = \alpha \cdot F \cdot (u_+ + u_-)$ (25.9)

$$\lambda_i \equiv F \cdot u_i \quad (25.10)$$

- ионная эквивалентная электропроводность или ионная подвижность

$$\Rightarrow \Lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) \quad (25.11)$$

для сильного электролита $\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$ (25.12)

при бесконечном разбавлении $\Lambda^\circ = \lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ$ (25.13)

λ_i° - **предельная ионная электропроводность или предельная ионная подвижность.**

Ур. (25.11), (25.12), (25.13) отражают закон Кольрауша, физический смысл которого состоит в том, что в растворе электролита катионы и анионы переносят электрический ток независимо друг от друга:

Подвижность ионов данного сорта в бесконечно разбавленном растворе не зависит от природы других ионов, присутствующих в растворе.

Согласно теории Аррениуса (см. Лекция 25) различия численных значений Λ и Λ° могут быть обусловлены исключительно неполнотой диссоциации электролита, т.е.

$$\Lambda = \alpha \cdot \Lambda^\circ \quad (25.14)$$

Все виды ион-ионных взаимодействий, приводящие к замедлению движения ионов формально сводятся к уменьшению количества носителей.

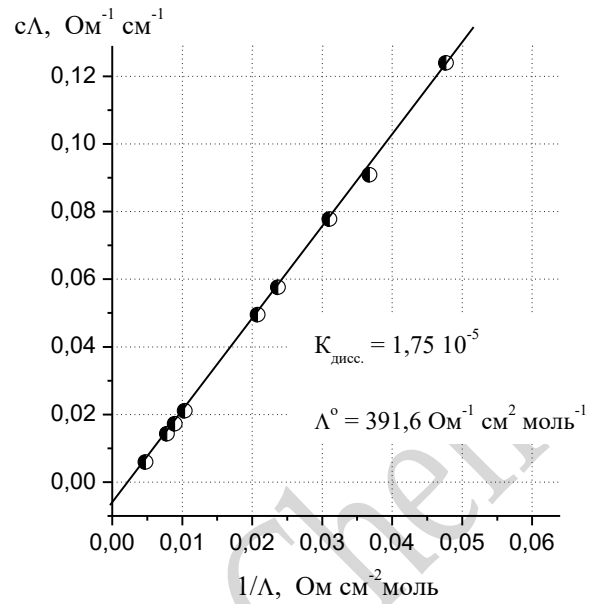
(25.14), (25.1): $K_{\text{дисс.}} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} \quad (T, p = \text{const}) \Rightarrow K_{\text{дисс.}} = \frac{\Lambda^2 \cdot c}{\Lambda^\circ (\Lambda^\circ - \Lambda)}$

или
$$K_{\text{дисс.}} = \frac{\Lambda^2}{\Lambda^\circ (\Lambda^\circ - \Lambda)} \cdot \frac{1}{\varphi}, \quad \text{закон разведения Оствальда} \quad (25.15)$$

где $\varphi = \frac{1}{c}$ - разведение.

$$\Rightarrow \Lambda \cdot c = -K_{\text{дисс.}} \cdot \Lambda^{\circ} + \frac{K_{\text{дисс.}} \cdot (\Lambda^{\circ})^2}{\Lambda}$$

Рис. 25.5. Иллюстрация способа определения константы диссоциации уксусной кислоты в водном растворе при 298,1 К по результатам измерения электропроводности.



Более простой вариант (25.2): $\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{дисс.}}}{c}} \Rightarrow \Lambda = K_{\text{дисс.}}^{1/2} \cdot c^{-1/2} \cdot \Lambda^{\circ}$

$$\Rightarrow \lg \Lambda = \lg(K_{\text{дисс.}}^{1/2} \cdot \Lambda^{\circ}) - \frac{1}{2} \lg c \quad (25.16)$$

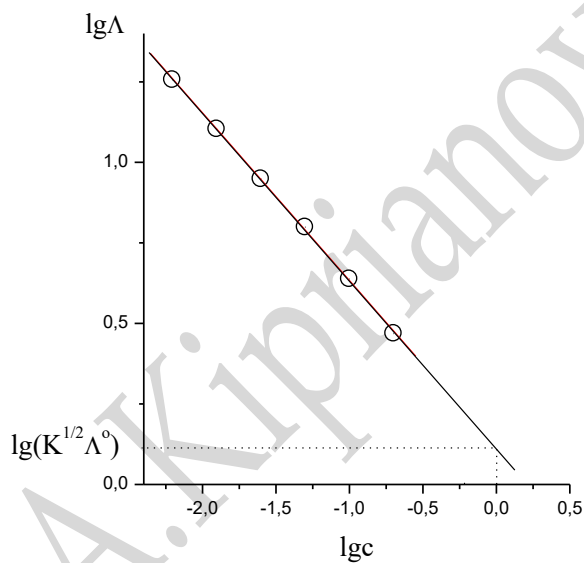


Рис. 25.6. Экспериментальная зависимость логарифма эквивалентной электропроводности водных растворов уксусной кислоты от логарифма концентрации.

Лекция 26

п.2. Числа переноса и методы их определения:
метод Гитторфа, метод движущейся границы.

Значения Λ° и λ_i° характеризуют состояние электролита, при котором сольватация максимальна, а ион-ионные взаимодействия отсутствуют. Сравнение значений λ_i° для разных ионов позволяет делать заключения о степени сольватации.

Пример.

ион	кристаллографический радиус, $r_i, \text{Å}$	$\lambda_i^{\circ}, \text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}\text{эКВ}^{-1}$	комментарий
Li^+	0,68	32,6	Наименьшее значение λ_i° свидетельствует о максимальной сольватации
Na^+	0,98	42,6	
K^+	1,33	63,7	
Rb^+	1,49	66,3	
Cs^+	1,65	66,8	

Вопрос: как провести разделение величины Λ° , характеризующей электролит в целом, на составляющие λ_i° ?

Для этого необходимо знать долю тока, переносимого ионами каждого сорта.

Доля тока, переносимого ионами i -сорта называется электрическим

числом переноса этого иона:

$$t_i = \frac{q_i}{Q}$$

- количество электричества, переносимого ионами i -сорта, отнесенное к общему количеству электричества, перенесенному в системе.

$$(25.7) \Rightarrow t_+ = \frac{i_+}{i} = \frac{-\alpha z_+ v_+ c \cdot u_+ \cdot F \cdot \text{grad}\phi}{-\alpha z_+ v_+ c \cdot (u_+ + u_-) \cdot F \cdot \text{grad}\phi} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad (26.1)$$

$$(25.10) \Rightarrow t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (26.2)$$

Если раствор содержит несколько электролитов

$$t_i = \frac{|z_i| c_i \lambda_i}{\sum_i |z_i| c_i \lambda_i} \quad (26.3)$$

Для бесконечно разбавленного раствора бинарного электролита

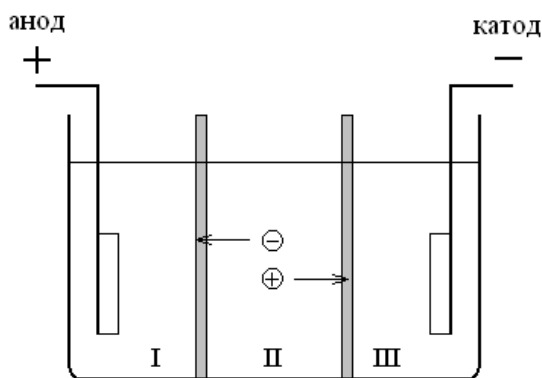
$$t_+^{\circ} = \frac{\lambda_+^{\circ}}{\lambda_+^{\circ} + \lambda_-^{\circ}} = \frac{\lambda_+^{\circ}}{\Lambda^{\circ}}. \quad (26.4)$$

Сумма чисел переноса, вычисленная по всем заряженным компонентам системы равна единице

$$\sum_i t_i = 1. \quad (26.5)$$

Экспериментальные методы определения чисел переноса связаны с наложением на раствор постоянного внешнего электрического поля или измерением возникающей в растворе постоянной разности потенциалов.

Метод Гитторфа



Ячейка разделена пористыми перегородками, проницаемыми для всех компонентов раствора, но препятствующими развитию процессов диффузии. Электроды из активного металла М. Раствор электролита $M_{v+}A_{v-}$, исходная концентрация C_0 .

Пропустим через ячейку 1 F (96 500 Кл) электричества.

Реакция на катоде: $M^{z+} + ze^- \Rightarrow M$; разрядится 1 моль катионов (закон Фарадея).

Из анодного пространства (отсек I) через среднее пространство (отсек II) в сторону катодного пространства (отсек III) катионами будет перенесен заряд $q_{M^{z+}}$.

т.е. из среднего пространства в катодное пространство через пористую перегородку войдет некоторое количество катионов M^{z+} , которое определяется переносимой ими долей электричества: $t_{M^{z+}} = \frac{q_{M^{z+}}}{1F}$.

В катодное пространство войдет $t_{M^{z+}}$ моль эквивалентов катионов M^{z+} .

Одновременно, по тем же причинам, из катодного пространства в сторону анода уйдет $t_{A^{z-}}$ моль эквивалентов анионов.

Общее изменение количества катионов в катодном пространстве

$$-1 + t_{M^{z+}} = -t_{A^{z-}} \text{ моль.}$$

Т.е. убыль электролита в катодном пространстве в результате пропускания через ячейку $1 F$ электричества составит $t_{A^{z-}}$ моль.

Если через ячейку пропустить Q кулонов электричества, убыль электролита в катодном пространстве составит $-\Delta n_{III} = n_{\text{конечное}} - n_{\text{исходное}} = -t_{A^{z-}} \cdot \frac{Q}{F}$ моль.

Изменение концентрации электролита в катодном пространстве объема V_{III} (л)

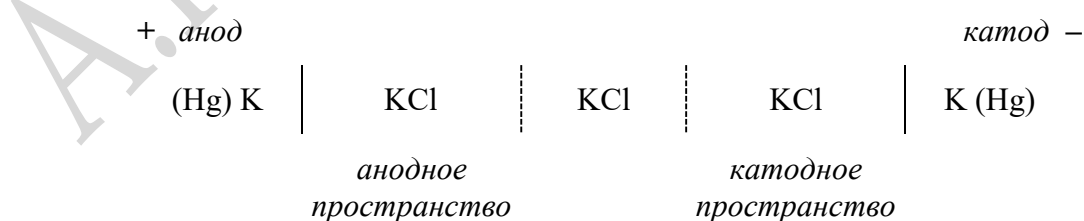
$$\Delta c_{III} = C_o - C_{\text{конеч.}} = \frac{\Delta n_{III}}{V_{III}} = t_{A^{z-}} \cdot \frac{Q}{F} \cdot \frac{1}{V_{III}} \text{ моль/л}$$

$$\Rightarrow t_{A^{z-}} = (C_o - C_{\text{конеч.}})_{III} \cdot V_{III} \cdot \frac{F}{Q}, \quad (26.6)$$

$$t_{M^{z+}} = 1 - t_{A^{z-}}$$

Соотношение (26.6) лежит в основе метода Гитторфа: числа переноса определяют по изменению концентрации в приэлектродном слое.

Пример.



При пропускании 1 F электричества:

	анодное пространство	катодное пространство
Реакция на электроде	$K \Rightarrow K^+ + e^-$ (1 моль)	$K^+ + e^- \Rightarrow K$ (1 моль)
Перенос	$-t_+$ моль K^+ + t_- моль Cl^-	$+t_+$ моль K^+ - t_- моль Cl^-
Суммарное изменение	$+1$ моль K^+ - t_+ моль K^+ + t_- моль Cl^- - 1 моль K^+ + t_+ моль K^+ - t_- моль Cl^- = = t_- моль KCl	-1 моль K^+ + t_+ моль K^+ - t_- моль Cl^- = = $-t_-$ моль KCl

В результате пропускания 1 F электричества 1 моль атомов K перейдет с анода на катод, а t_- моль KCl «перейдет» из катодного пространства в анодное.

Начальная концентрация KCl: C_0

Объемы пространств	V_a	V_k
Концентрация KCl после электролиза	$C_a = C_0 + \frac{t_-}{V_a}$	$C_k = C_0 - \frac{t_-}{V_k}$

При пропускании Q кулонов электричества:

Числа переноса	$t_- = \frac{\Delta C_a \cdot V_a \cdot F}{Q}$	$t_- = -\frac{\Delta C_k \cdot V_k \cdot F}{Q}$
----------------	--	---

Если вместо растворимого анода взят нерастворимый



При пропускании 1 F электричества:

	анодное пространство	катодное пространство
Реакция на электроде	$Cl^- \Rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$ (1 моль)	$K^+ + e^- \Rightarrow K$ (1 моль)
Перенос	$-t_+$ моль K^+ + t_- моль Cl^-	$+t_+$ моль K^+ - t_- моль Cl^-
Суммарное изменение	-1 моль Cl^- - t_+ моль K^+ + t_- моль Cl^- - 1 моль K^+ + t_+ моль K^+ - t_- моль Cl^- = = $-t_+$ моль KCl	-1 моль K^+ + t_+ моль K^+ - t_- моль Cl^- = = $-t_-$ моль KCl

В результате пропускания $1 F$ электричества концентрация соли уменьшится в обоих пространствах.

Концентрация KCl
после электролиза

$$C_a = C_o - \frac{t_+}{V_a}$$

$$C_k = C_o - \frac{t_-}{V_k}$$

При пропускании Q кулонов электричества:

Числа переноса

$$t_+ = -\frac{\Delta C_a \cdot V_a \cdot F}{Q}$$

$$t_- = -\frac{\Delta C_k \cdot V_k \cdot F}{Q}$$

$$t_+ + t_- = -\frac{\Delta C_a \cdot V_a \cdot F}{Q} - \frac{\Delta C_k \cdot V_k \cdot F}{Q} = 1$$

$$\Rightarrow \frac{Q}{F} = -(\Delta C_a \cdot V_a + \Delta C_k \cdot V_k)$$

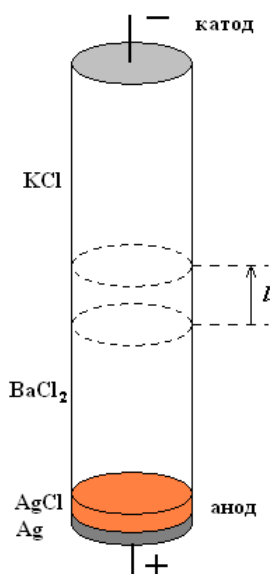
$$\Rightarrow t_+ = -\frac{\Delta C_a \cdot V_a}{(\Delta C_a \cdot V_a + \Delta C_k \cdot V_k)}$$

Числа переноса можно определить без измерения количества пропущенного электричества, на основании анализа изменения концентраций электролита в обоих пространствах.

Ур. (26.6) является приближенным, поскольку не учитывает возможный перенос растворителя в сольватных оболочках ионов.

Более точное соотношение:
$$n_{III}^{\text{конеч.}} - n_{III}^o \cdot \left(\frac{C_{H_2O}^{\text{конеч.}}}{C_{H_2O}^o} \right)_{III} = t_- \cdot \frac{Q}{F} \quad (26.7)$$

Метод движущейся границы



Два раствора электролита в узкой трубке

(S – площадь поперечного сечения.

Сверху – исследуемый раствор (KCl),

определяют число переноса t_{K^+} .

Снизу – вспомогательный раствор ($BaCl_2$)

удовлетворяющий условиям

- общий анион (Cl^-),

- $\frac{t_{K^+}}{t_{Ba^{2+}}} \approx \frac{C_{K^+}}{C_{Ba^{2+}}}$ - регулирующее условие Кольрауша,

- $t_{Ba^{2+}} < t_{K^+}$.

При прохождении через систему Q Кл электричества ионы калия перенесут

$$t_{\text{K}^+} \cdot Q \text{ Кл}$$

При этом граница двух растворов сместится в сторону катода на расстояние

$$l$$

Заряд катионов K^+ в объеме $V = l \cdot S$ равен количеству перенесенного ими электричества

$$z_+ \cdot F \cdot C_{\text{K}^+} \cdot V = t_{\text{K}^+} \cdot Q$$

$$\Rightarrow t_{\text{K}^+} = \frac{C_{\text{KCl}} \cdot F \cdot V}{Q} \quad (26.8)$$

А.Кіріанов PhysChem

Лекция 27

п.3. Предельная электропроводность ионов. Правило Вальдена –Писаржевского.

Зависимость подвижности, электропроводности и чисел переноса от концентрации.

Уравнение Дебая-Хюккеля-Онзагера. Правило Кольрауша. Эффекты Вина, Дебая – Фалькенгагена.

Из измерений электропроводности растворов и чисел переноса ионов, экстраполяцией зависимостей от концентрации на бесконечное разбавление или расчетом (для слабых электролитов), находят Λ° , t_i°

$$\Rightarrow \lambda_i^{\circ} = t_i^{\circ} \cdot \Lambda^{\circ}.$$

Экспериментальные факты:

- при повышении температуры ионная подвижность возрастает;

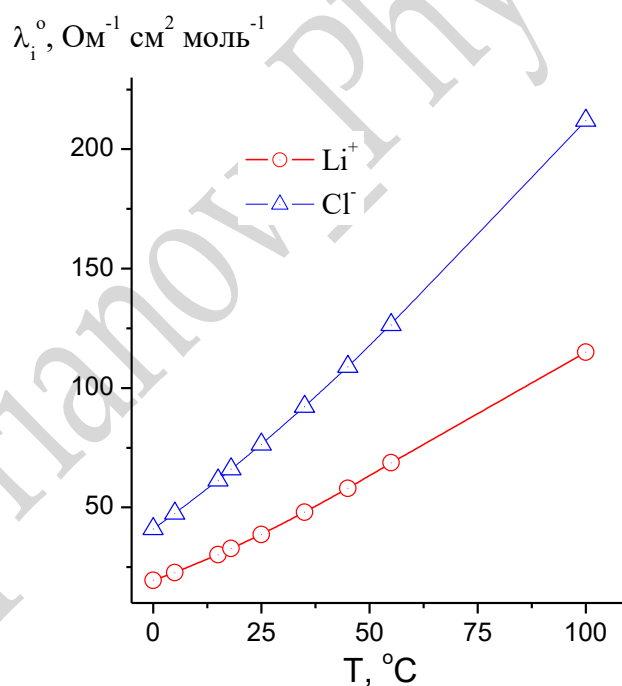


Рис.27.1. Зависимость ионной эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении от температуры для ионов Li^+ и Cl^-

- на зависимостях λ_i^0 от ионного радиуса (кристаллографического радиуса) наблюдается максимум.

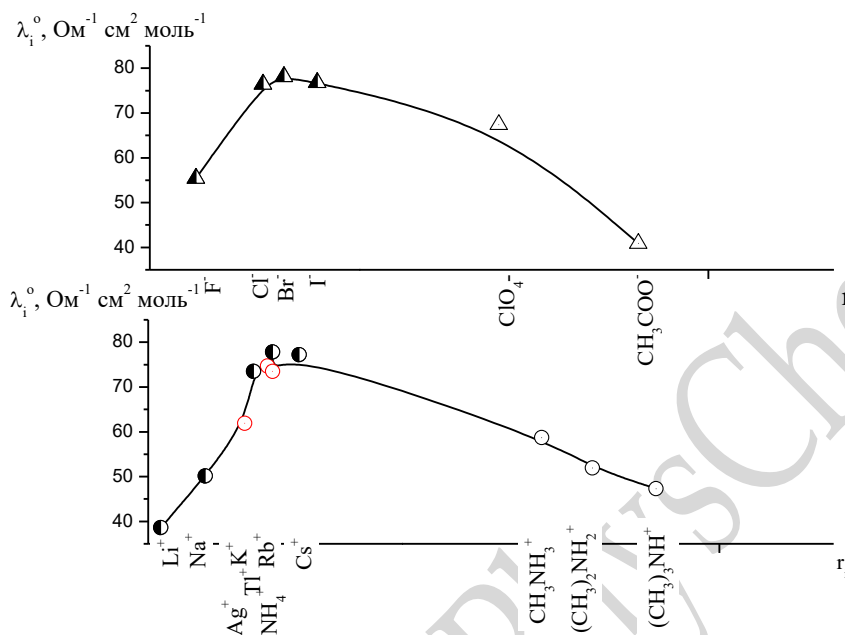
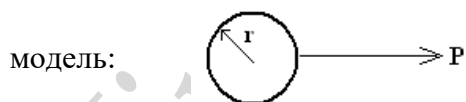


Рис.27.2. Зависимости ионной эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении от ионного радиуса для анионов и катионов

Для интерпретации закономерностей проводят аналогию между перемещением иона под действием электрического поля и движением макроскопического шарика в вязкой среде:



закон Стокса:

$$v = \frac{P}{6\pi \cdot \eta \cdot r},$$

P – сила, действующая на шарик,
 r – радиус шарика,
 где η – вязкость среды,
 v – скорость движения твердого шарика
 в вязкой среде под действием силы.

Сила, действующая на заряд $|z_i|e_0$ в поле напряженности X : $|z_i| \cdot e_0 \cdot X$,

скорость движения иона (25.5):

$$v_i = u_i \cdot X,$$

электрическая подвижность иона (25.10):

$$u_i = \frac{\lambda_i}{F},$$

$$\Rightarrow v_i^0 = \lambda_i^0 \cdot \frac{X}{F}$$

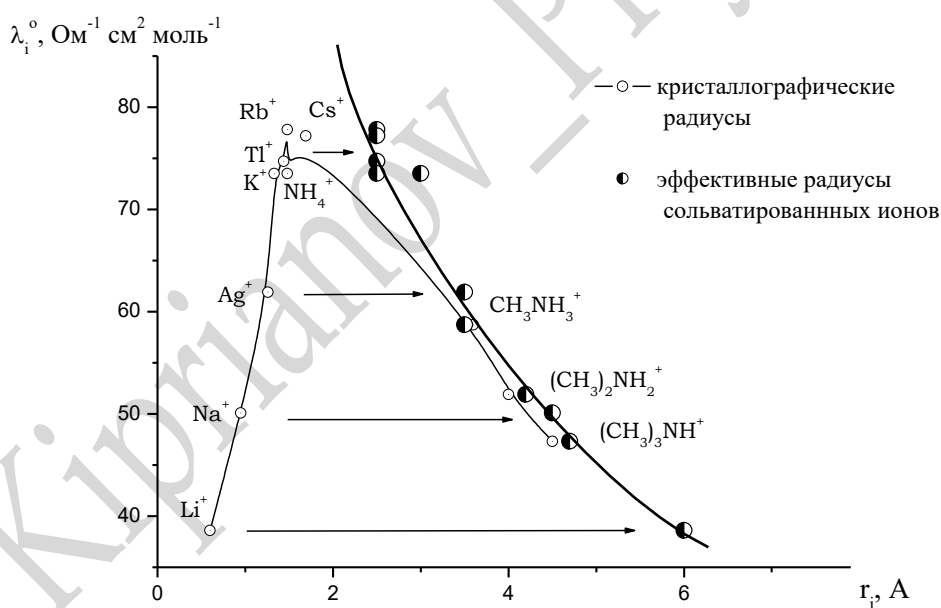
Уравнение Стокса для иона в среде растворителя:

$$\lambda_i^0 \cdot \frac{X}{F} = \frac{|z_i| e_0 X}{6\pi\eta r_i}$$

$$\Rightarrow \lambda_i^0 = \frac{|z_i| e_0^2 N_A}{6\pi\eta r_i} \quad (27.1)$$

т.е. 1) $\lambda_i^0 \sim \frac{1}{r}$, что противоречит экспериментальным данным.

Зависимость выполняется при использовании эффективных радиусов сольватированных ионов (аквакомплексов):



$$2) \lambda_i^0 \sim \frac{1}{\eta(T) \cdot r_i(T)};$$

при $r_i \neq f(T)$

\Rightarrow

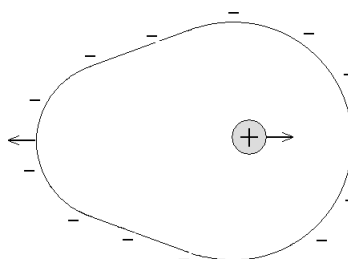
$$\Lambda^0 \cdot \eta = \text{const}$$

- эмпирическое правило Вальдена-Писаржевского;
- соблюдается для практически не гидратированных больших органических ионов.

При любой концентрации электролита, отличной от нуля, в растворе проявляются силы, тормозящие движение ионов. Следствием этого является уменьшение величины эквивалентной электропроводности раствора: $\Lambda(c \neq 0) < \Lambda^\circ$ и $\lambda_i(c_i \neq 0) < \lambda_i^\circ$.

В неравновесных условиях существование ионной атмосферы обуславливает проявление двух эффектов, отражающих торможение ионов – электрофоретического и релаксационного.

Электрофоретический эффект - связан с тем, что ион под действием внешнего электрического поля перемещается в потоке движущихся навстречу противоионов (ионной атмосферы);



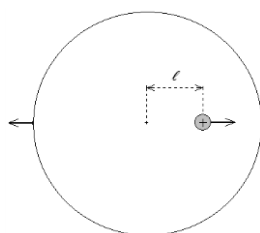
если в (27.1) принять, согласно (27.12 сл.), $r_i = 1/\varepsilon \Rightarrow \lambda_{\text{ион.атм.}} = \frac{|z_i| e_0^2 \cdot N_A}{6\pi \cdot \eta} \cdot \varepsilon$

для 1 : 1 электролита $\lambda_{\text{ион.атм.}} = |z_i| b_0 \cdot \sqrt{c}$

$\Rightarrow \lambda_i(c) = \lambda_i^\circ - |z_i| b_0 \cdot \sqrt{c}$

Релаксационный эффект – обусловлен запаздыванием процесса восстановления сферической симметрии ионной атмосферы после перемещения центрального иона под действием внешнего электрического поля.

Формальная трактовка: центральный ион оказывается смещен от центра ионной атмосферы на расстояние ℓ ;



т.е. на центральный ион действует электростатическая возвращающая сила, замедляющая его движение; последнюю можно представить как ослабление внешнего электростатического поля: $|X - \Delta X|$.

$$\Rightarrow \lambda_i(c) = (\lambda_i^0 - |z_i| b_s \cdot \sqrt{c}) \cdot \left[1 - \frac{\Delta X}{X}\right] \approx \lambda_i^0 \cdot \left[1 - \frac{\Delta X}{X}\right] - |z_i| b_s \cdot \sqrt{c}$$

Онзагер: для разбавленных растворов электролитов типа 1 : 1

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{(2 - \sqrt{2})e_0^2}{24\pi\epsilon_0\epsilon kT} \cdot \kappa = b_p \cdot \sqrt{c}$$

$$\Rightarrow \lambda_i(c) = \lambda_i^0 - (b_s + b_p \lambda_i^0) \cdot \sqrt{c} \quad (27.2)$$

$$\Rightarrow \Lambda(c) = \Lambda^0 - (2b_s + b_p \Lambda^0) \cdot \sqrt{c} \quad (27.3)$$

- уравнение Дебая-Хюккеля-Онзагера

$$\text{где } b_s = 4,124 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{\eta(\epsilon \cdot T)^{1/2}} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-3/2} \cdot \text{см}^{7/2},$$

$$b_p = 8,204 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{(\epsilon \cdot T)^{3/2}} \text{ моль}^{-1/2} \cdot \text{см}^{3/2}.$$

$$(25.3): \quad \Lambda = \Lambda^0 - A\sqrt{c}.$$

Для водных растворов галогенидов щелочных металлов:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (60,4 \cdot 10^{-4} + 31,05 \cdot 10^{-4}) \cdot \sqrt{c}.$$

Электрофоретическая составляющая
 $\frac{2}{3}$

Релаксационная составляющая
 $\frac{1}{3}$

Эффект Вина:

Рис.27.3. Иллюстрация проявления эффекта Вина для водных растворов сильных электролитов

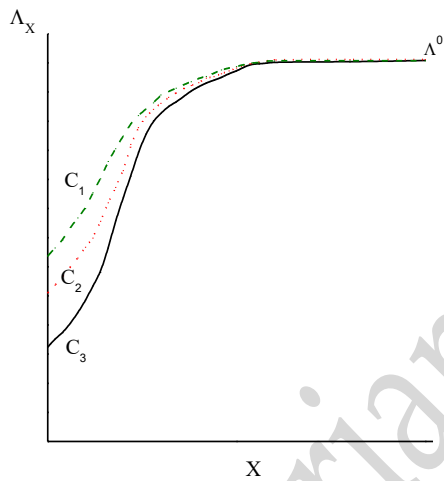
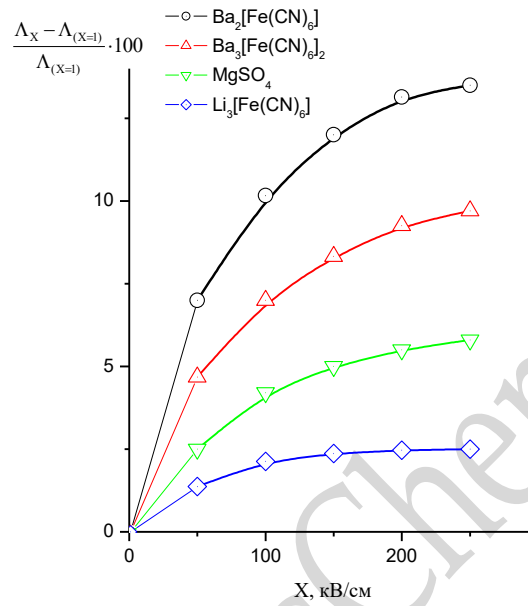


Рис.27.4. Схематическое представление зависимости эквивалентной электропроводности от напряженности электрического поля для растворов сильного электролита разных концентраций ($C_1 < C_2 < C_3$)

Эффект Дебая - Фалькенгагена:

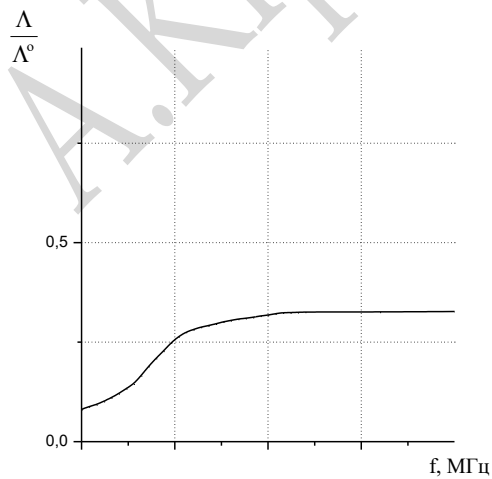


Рис.27.5. Схематическое представление зависимости эквивалентной электропроводности от частоты переменного электрического поля для раствора электролита

Лекция 28

§ 8. Электрохимические системы.

Причины перераспределения электрических зарядов на границе раздела фаз:

1. перенос заряда через границу (электрохимическая реакция);
2. неэквивалентная адсорбция анионов и катионов;
3. адсорбция и ориентация молекул, имеющих дипольный момент;
4. деформация и поляризация атомов и молекул в неоднородном силовом поле пограничного слоя.

п.1. Основы электрохимической термодинамики. Равновесие на границе электрод-раствор. Понятия Вольта-, Гальвани –потенциала.

$$(23.3): \quad \tilde{\mu}_i^{(t)} = \left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}^{(t)} = \mu_i^{(t)} + z_i F \varphi^{(t)}$$

Экспериментальному определению доступна работа перенесения реальной заряженной частицы, т.е. измеряемой величиной является электрохимический потенциал или разность электрохимических потенциалов частицы в двух фазах. Опытным путем разделить электрохимический потенциал на два слагаемых (26.3) нельзя.

Измеряемая в эксперименте работа

$$\tilde{\mu}_i^{(\alpha)} - \tilde{\mu}_i^{(\beta)} = \mu_i^{(\alpha)} - \mu_i^{(\beta)} + z_i F (\varphi^{(\alpha)} - \varphi^{(\beta)}) \quad (28.1)$$

- разность электрохимических потенциалов - однозначно определяется исключительно разностью электрических потенциалов в том случае, когда измерения проводятся между точками, находящимися в одинаковых по химическому составу фазах, где $\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)}$:

$$(\varphi^{(\alpha)} - \varphi^{(\beta)}) = \frac{1}{z_i F} (\tilde{\mu}_i^{(\alpha)} - \tilde{\mu}_i^{(\beta)}). \quad (28.2)$$

Разность внутренних потенциалов двух фаз $\Delta_\beta^\alpha \varphi \equiv (\varphi^{(\alpha)} - \varphi^{(\beta)})$ измерить нельзя, поскольку при переходе частиц через фазовую границу кроме электрической, совершается и химическая работа.

между точками А-В:

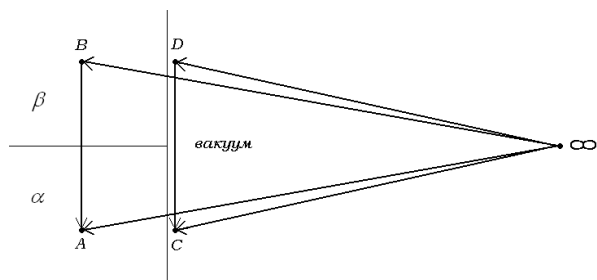
$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \varphi \equiv (\varphi^{(\alpha)} - \varphi^{(\beta)}) - \text{Гальвани - потенциал}$$

– работа переноса единичного
положительного заряда, не
взаимодействующего с фазами,
из фазы β в фазу α ;

между точками С-D:

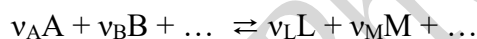
$$\Delta_{\beta}^{\alpha} \psi \equiv (\psi^{(\alpha)} - \psi^{(\beta)}) - \text{Вольта - потенциал}$$

– работа переноса единичного
положительного заряда из точки вблизи
фазы β в точку вблизи фазы α .



(см. Лекция 26, § 4, п.1)

На границе раздела фаз протекает химическая реакция с участием заряженных частиц, которая достигает состояния равновесия:



$$d\tilde{G} = -SdT + Vdp + \sum_i \tilde{\mu}_i dn_i \quad \text{или} \quad d\tilde{G} = -SdT + Vdp + \sum_i (v_i \cdot \tilde{\mu}_i) d\xi \quad (\text{см. Лекция 21}),$$

при равновесии: $d\tilde{G} = 0$ или $\left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=1} v_i \tilde{\mu}_i = 0.$

\Rightarrow условие равновесия электрохимической реакции:

$$T, p = \text{const}, \quad \boxed{\sum_{i=1} v_i \tilde{\mu}_i = 0.} \quad (28.3)$$

Простейшие случаи равновесных электрохимических процессов:

1. равновесие на границе двух металлов (проводников I-го рода)

граница $M_1 | M_2$;

реакция $e^-(M_1) \leftrightarrow e^-(M_2)$;

при равновесии $\tilde{\mu}_{e^-}^{(M_1)} = \tilde{\mu}_{e^-}^{(M_2)}$,

или $\mu_{e^-}^{(M_1)} + z_e \cdot F \cdot \varphi^{(M_1)} = \mu_{e^-}^{(M_2)} + z_e \cdot F \cdot \varphi^{(M_2)}$.

$$\Rightarrow \Delta_{M_1}^{M_2} \varphi \equiv \varphi^{(M_2)} - \varphi^{(M_1)} = \frac{1}{z_e \cdot F} (\mu_{e^-}^{(M_1)} - \mu_{e^-}^{(M_2)}) = \frac{1}{F} (\mu_{e^-}^{(M_2)} - \mu_{e^-}^{(M_1)}) \quad (28.4)$$

При равновесии работа переноса электрона из одного металла в другой равна нулю

$$\Delta_{M_1}^{M_2} \tilde{\mu}_{e^-} = (\tilde{\mu}_{e^-}^{(M_2)} - \tilde{\mu}_{e^-}^{(M_1)}) = 0,$$

но работа переноса единичного положительного заряда отлична от нуля.

Причина - в различии химических потенциалов электронов в разных фазах (металлах); их разность компенсирует электрическую работу.

2. равновесие на границе металла с раствором, содержащим ионы этого металла

граница $M^{z+} | M$;

реакция $M_{\text{раствор}}^{z+} + ze^- \Leftrightarrow M_{\text{металл}}$ или $M_{\text{раствор}}^{z+} \Leftrightarrow M_{\text{металл}}^{z+}$;

при равновесии $\tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(\text{раствор})} = \tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(\text{металл})}$,

или $\mu_{M^{z+}}^{(\text{раствор})} + z_+ \cdot F \cdot \varphi^{(\text{раствор})} = \mu_{M^{z+}}^{(\text{металл})} + z_+ \cdot F \cdot \varphi^{(\text{металл})}$.

$$\Rightarrow \Delta_{\text{раств.}}^M \varphi \equiv \varphi^{(M)} - \varphi^{(\text{раств.})} = \frac{1}{z_+ \cdot F} (\mu_{M^{z+}}^{(\text{раств.})} - \mu_{M^{z+}}^{(M)}) \quad (28.5)$$

$$\mu_{M^{z+}}^{(\text{раств.})} = \mu_{M^{z+}}^{\circ(\text{раствор})}(T, p) + RT \ln a_{M^{z+}};$$

$$a_{M^{z+}}^{(M)} = \text{const} \Rightarrow \mu_{M^{z+}}^{(M)} = \mu_{M^{z+}}^{\circ(M)}(T, p)$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{раств.}}^M \varphi = \frac{1}{z_+ \cdot F} (\mu_{M^{z+}}^{\circ(\text{раствор})}(T, p) + RT \ln a_{M^{z+}} - \mu_{M^{z+}}^{\circ(M)}(T, p)) = \Delta\varphi^{\circ} + \frac{RT}{z_+ \cdot F} \ln a_{M^{z+}} \quad (28.6)$$

При равновесии работа переноса катиона M^{z+} из одной фазы в другую равна нулю

$$\Delta_{\text{раств.}}^M \tilde{\mu}_{M^{z+}} = (\tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(M)} - \tilde{\mu}_{M^{z+}}^{(\text{раств.})}) = 0,$$

но работа переноса единичного положительного заряда отлична от нуля.

Причина - в различии химических потенциалов катиона в разных фазах; их разность компенсирует электрическую работу.

Лекция 29

п.2. Равновесие в электрохимической цепи.

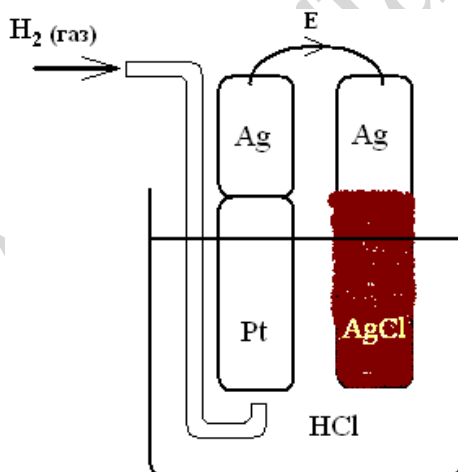
Электрохимическая цепь (гальванический элемент) – комбинация проводников I и II рода, на концах которой можно измерить конечную разность потенциалов.

Электрохимическая цепь является равновесной при условии, что равновесие устанавливается на каждой фазовой границе и в каждой из фаз, а разность потенциалов на концах цепи скомпенсирована разностью потенциалов от внешнего источника.

Правила записи гальванических элементов (ГЭ) (синтаксис):

	сплошная вертикальная линия	фазовая граница двух проводников, один из которых обязательно I рода;
:	штриховая вертикальная линия	фазовая граница двух проводников II рода;
<u>MA</u>	подчеркивание	труднорастворимое соединение;
,	запятая	перечисление активных компонентов;
()	скобки	обозначение компонентов, формально не участвующих в электродном процессе.

Составим электрохимическую цепь



Разность потенциалов на концах цепи
(электродвижущая сила (ЭДС)):

$$E = \Delta_{\text{Ag}}^{\text{Pt}} \varphi + \Delta_{\text{Pt}}^{\text{раствор}} \varphi + \Delta_{\text{раствор}}^{\text{Ag}} \varphi$$

Изменение изобарного потенциала для реакции ($T, p = \text{const}$):

$$\Delta G = \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{H}^+}^{\text{раствор}} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{раствор}} - \mu_{\text{AgCl}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} \Rightarrow E = \frac{1}{F} (-\Delta G).$$

Для реакции, протекающей в электрохимической цепи при переносе n электронов:

$$E = -\frac{1}{nF} \Delta G \quad \text{или} \quad \boxed{\Delta G = -nFE} \quad (29.1)$$

- разность потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи однозначно связана с изменением изобарного потенциала реакции, протекающей в элементе.

Величина nFE характеризует максимальную полезную работу, которую можно получить при помощи электрохимической цепи.

Знак **ЭДС** устанавливают по значению потенциала правого электрода относительно левого.

Положительное значение $E > 0$ соответствует самопроизвольному протеканию химической реакции: $\Delta G < 0$.

$$E = \frac{1}{F} \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{H}^+}^{\text{раствор}} - \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{раствор}} \right)$$

для чистых веществ: $\mu_{\text{AgCl}} = \mu_{\text{AgCl}}^{\circ}$; $\mu_{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}}^{\circ}$; при $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$

$$\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^{\circ} + RT \ln(p_{\text{H}_2} = 1) = \mu_{\text{H}_2}^{\circ},$$

для ионов в растворе:

$$\mu_{\text{H}^+}^{\text{раствор}} = \mu_{\text{H}^+}^{\circ} + RT \ln a_{\text{H}^+}$$

$$\mu_{\text{Cl}^-}^{\text{раствор}} = \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Cl}^-}$$

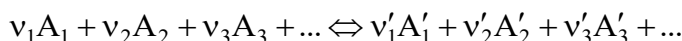
$$\Rightarrow E = \frac{1}{F} \left(\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^{\circ} + \mu_{\text{AgCl}}^{\circ} - \mu_{\text{Ag}}^{\circ} - \mu_{\text{H}^+}^{\circ} - RT \ln a_{\text{H}^+} - \mu_{\text{Cl}^-}^{\circ} - RT \ln a_{\text{Cl}^-} \right) =$$

$$= -\frac{\Delta G^{\circ}}{F} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

$$E^{\circ} \equiv -\frac{\Delta G^{\circ}}{F} \text{ - стандартная ЭДС;}$$

ΔG° – стандартное изменение свободной энергии для химической реакции.

Для произвольной химической реакции, протекающей в **ГЭ**:



$$\boxed{E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i \frac{a_i^{\nu'_i}}{a_i^{\nu_i}}} \quad (29.2)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S; \quad \Delta S = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p;$$

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p; \quad \Rightarrow \quad \Delta H = -nFE + nFT\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p;$$

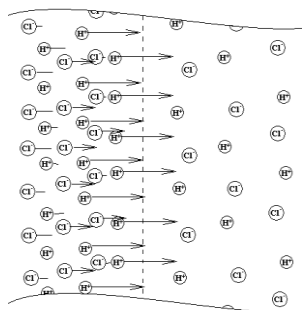
(смотри: Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство.)

п.3. Диффузионный потенциал

Если в электрохимической цепи имеется граница двух растворов электролитов, отличающихся концентрацией компонентов, в системе возникает неравновесный процесс диффузии и на границе раздела жидких фаз формируется диффузионный потенциал (потенциал жидкостного соединения, ϕ_j).

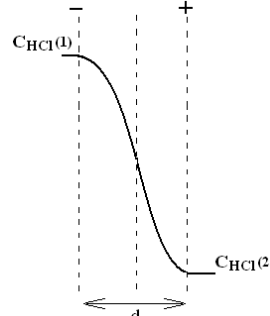
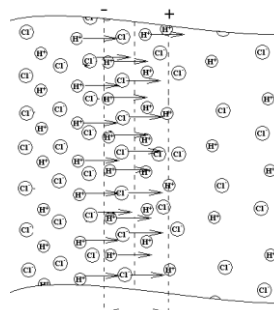
Основная причина возникновения конечной разности потенциалов - различие в подвижностях ионов, диффундирующих под действием градиента химического потенциала.

В стационарном состоянии градиент химических потенциалов скомпенсирован градиентом электрического потенциала; скорости ионов, пересекающих границу двух растворов одинаковы. Процесс носит характер молекулярной диффузии.



Начальный момент соприкосновения двух растворов HCl ($C_1 > C_2$)

$$u_{H^+} > u_{Cl^-} \rightarrow v_{H^+} > v_{Cl^-}$$



Стационарное состояние переходного градиентного слоя (d)

$$v_{H^+} = v_{Cl^-}$$

$$\Delta_{\text{HCl}(1)}^{\text{HCl}(2)} \varphi \equiv \varphi_j = -\frac{RT}{F} \cdot \int_{\text{раствор}(1)}^{\text{раствор}(2)} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i$$

Пример. Значения диффузионных потенциалов на границе двух электролитов (получены экспериментально из измерений ЭДС гальванических элементов с переносом)

0,1 HCl : 0,01 HCl	40 мВ
0,1 HCl : 0,1 KCl	26,8 мВ
0,01 HCl : 0,01 NaCl	31,2 мВ
0,01 HCl : 0,01 LiCl	33,8 мВ
1,0 HCl : KCl _{насыщ.}	15 мВ
0,01 HCl : KCl _{насыщ.}	3 мВ
0,1 NaOH : KCl _{насыщ.}	-0,4 мВ

Подвижности ионов в водных растворах (u_i) при 25 °С

M^{z+}	$u_i \cdot 10^4,$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$	A^{z-}	$u_i \cdot 10^4,$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$
H ⁺	36,25	OH ⁻	20,48
Li ⁺	4,01	F ⁻	5,70
Na ⁺	5,19	Cl ⁻	7,91
K ⁺	7,62	NO ₃ ⁻	7,40
NH ₄ ⁺	7,67	CH ₃ COO ⁻	4,24

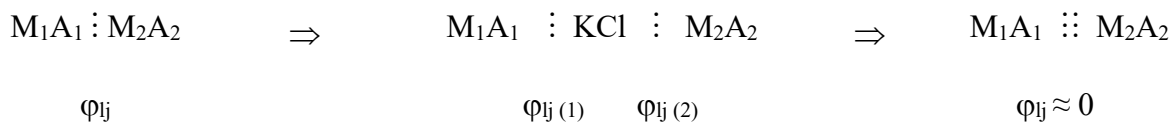
Равнопереносящие растворы электролитов –

для которых, выполняется условие $\sum z_M u_M c_M \approx \sum |z_A| u_A c_A$

или для 1:1 электролита $u_M \approx u_A$:

KCl, NH₄Cl, CH₃COOLi, KNO₃.

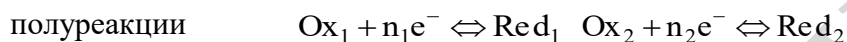
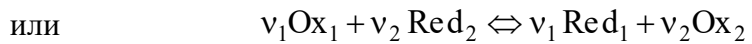
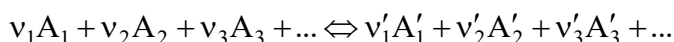
Солевой мост – обычно, пористый инертный материал, заполненный равнопереносящим электролитом:



при $C_{KCl} \gg C_{M_1A_1}, C_{M_2A_2}$ диффузионные потенциалы $\varphi_{ij(1)}$ и $\varphi_{ij(2)}$ имеют разные знаки и близки к нулю.

п.4. Окислительно-восстановительные полуреакции
и понятие электродного потенциала.

Реакция, протекающая в элементе:



$$n_1v_1 = n_2v_2 = n$$

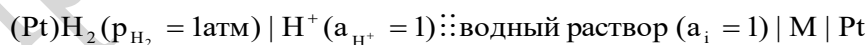
Из N полуреакций можно составить $\frac{N(N-1)}{2}$ реакций.

Электродным потенциалом называют ЭДС электрохимической цепи, составленной из стандартного водородного электрода и электрода, на котором реализуется соответствующая окислительно-восстановительная полуреакция.

Стандартный водородный электрод:

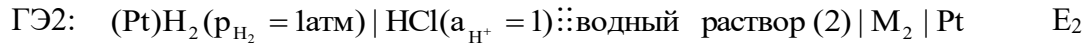
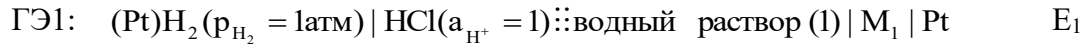


Условная водородная шкала – потенциал стандартного водородного электрода принят за ноль при всех температурах.



Пример: стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25 °С

электрод	полуреакция	$E \equiv \varphi_{Ox/Red}^0, \text{ В}$
Li^+, Li	$Li^+ + e^- \Rightarrow Li$	- 3,045
Zn^{2+}, Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \Rightarrow Zn$	- 0,763
H^+, H_2	$H^+ + e^- \Rightarrow \frac{1}{2}H_2$	0,000
$Ag, AgCl, Cl^-$	$AgCl + e^- \Leftrightarrow Ag + Cl^-$	+ 0,222
Hg, Hg_2Cl_2, Cl^-	$\frac{1}{2}Hg_2Cl_2 + e^- \Leftrightarrow Hg + Cl^-$	+ 0,268
Cu^{2+}, Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \Rightarrow Cu$	+ 0,337
O_2, OH^-	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \Rightarrow 2OH^-$	+ 0,401
Fe^{3+}, Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \Leftrightarrow Fe^{2+}$	+ 0,771



$$E_1 = \Delta_{Pt}^{HCl} \varphi + \Delta_{HCl}^{\text{раствор(1)}} \varphi + \Delta_{\text{раствор(1)}}^{M_1} \varphi + \Delta_{M_1}^{Pt} \varphi$$

$$E_2 = \Delta_{Pt}^{HCl} \varphi + \Delta_{HCl}^{\text{раствор(2)}} \varphi + \Delta_{\text{раствор(2)}}^{M_2} \varphi + \Delta_{M_2}^{Pt} \varphi$$

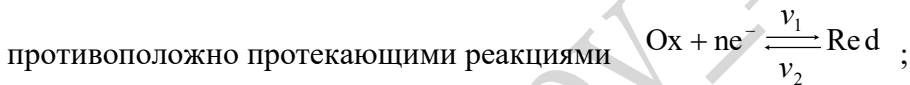
$$\Delta_{HCl}^{\text{раствор(1)}} \varphi \approx \Delta_{HCl}^{\text{раствор(2)}} \varphi \approx 0 \text{ - диффузионный потенциал элиминирован.}$$

$$\begin{aligned} E_3 &\equiv E_1 - E_2 = \Delta_{Pt}^{HCl} \varphi + \Delta_{\text{раствор(1)}}^{M_1} \varphi + \Delta_{M_1}^{Pt} \varphi - \Delta_{Pt}^{HCl} \varphi - \Delta_{\text{раствор(2)}}^{M_2} \varphi - \Delta_{M_2}^{Pt} \varphi = \\ &= \Delta_{M_2}^{\text{раствор(2)}} \varphi + \Delta_{\text{раствор(1)}}^{M_1} \varphi + \Delta_{M_1}^{M_2} \varphi \end{aligned}$$



п.5. Классификация электродов.

Обратимым считаем такой электрод, на котором устанавливается равновесие между двумя

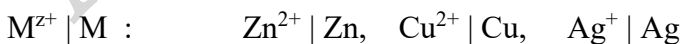


скорости реакций, с практической точки зрения, достаточно высоки и равны.

1. Электроды 1-го рода (I рода)

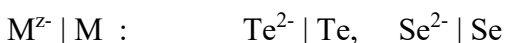
- на которых имеет место равновесие между электронейтральными частицами, составляющими материал электрода или сорбированными на поверхности химически индифферентной токопроводящей подложки и соответствующими заряженными частицами в растворе.

1.1. электроды из активных металлов



$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{z+}} \quad \text{- уравнение Нернста для электродного потенциала}$$

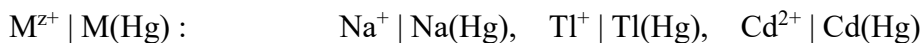
$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}} \quad \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = +0,337 \text{ В.}$$



$$\varphi_{M/M^{z-}} = \varphi_{M/M^{z-}}^{\circ} - \frac{RT}{|z_-|F} \ln a_{M^{z-}} ;$$

$$\varphi_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}} = \varphi_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Se}^{2-}} \quad \varphi_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}}^{\circ} = -0,92 \text{ В.}$$

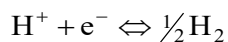
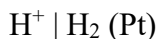
1.2. амальгамные электроды



$$\varphi_{M^{z+}/M(\text{Hg})} = \varphi_{M^{z+}/M(\text{Hg})}^{\circ} + \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M(\text{Hg})}} .$$

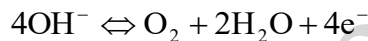
1.3. газовые электроды

- водородный газовый электрод



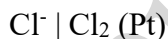
$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} .$$

- кислородный газовый электрод



$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}}{p_{\text{O}_2}^{1/4}} \quad (a_{\text{H}_2\text{O}} \equiv 1).$$

- хлорный газовый электрод

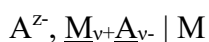


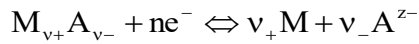
$$\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{p_{\text{Cl}_2}^{1/2}} .$$

2. Электроды 2-го рода (II рода)

- на которых имеет место равновесие между электронейтральными частицами металла, составляющими материал электрода, труднорастворимой солью (или оксидом) этого металла и анионами, входящими в состав соли (или OH^-) в растворе.

2.1. Электроды с осадком труднорастворимой соли





$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{z_+F} \ln a_{M^{z+}},$$

$L_{M_{v_+}A_{v_-}} = a_{M^{z+}}^{v_+} \cdot a_{A^{z-}}^{v_-}$ - произведение растворимости соли,

⇒

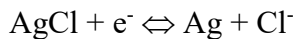
$$\varphi_{M_{v_+}A_{v_-}/A^{z-}} = \varphi_{M^{z+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{z_+F} \ln \left(\frac{L_{M_{v_+}A_{v_-}}}{a_{A^{z-}}^{v_-}} \right)^{1/v_+} = \varphi_{M^{z+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{z_+v_+F} \ln L_{M_{v_+}A_{v_-}} - \frac{v_-RT}{z_+v_+F} \ln a_{A^{z-}},$$

$$z_+ \cdot v_+ = |z_-| \cdot v_- = n,$$

$$\Rightarrow \varphi_{M_{v_+}A_{v_-}/A^{z-}} = \varphi_{M_{v_+}A_{v_-}/A^{z-}}^{\circ} - \frac{RT}{|z_-|F} \ln a_{A^{z-}},$$

где $\varphi_{M_{v_+}A_{v_-}/A^{z-}}^{\circ} = \varphi_{M^{z+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln L_{M_{v_+}A_{v_-}}$.

- хлорсеребряный электрод



$$\varphi_{AgCl/Ag} = \varphi_{AgCl/Ag}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}.$$

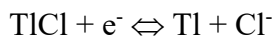
- каломельный электрод



$$\varphi_{Hg_2Cl_2/Hg} = \varphi_{Hg_2Cl_2/Hg}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}.$$

- талламидный электрод

(таллий амальгамный/таллий (I) хлоридный электрод)

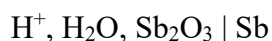


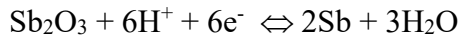
$$\varphi_{TlCl/Tl} = \varphi_{TlCl/Tl}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}.$$

2.2. Металл-оксидные электроды



- сурьмяный электрод

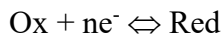




$$\varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}} = \varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}.$$

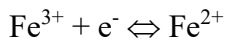
3. Окислительно-восстановительные электроды

- представляют собой электроды из инертного металла, погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы веществ, участвующих в электродном процессе.



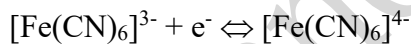
$$\varphi_{\text{Ox}/\text{Red}} = \varphi_{\text{Ox}/\text{Red}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

- железо(III)- железо(II)- электрод (ферри-ферро)



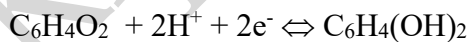
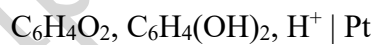
$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

- ферроцианид- феррицианид- электрод



$$\varphi_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = \varphi_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}.$$

- о-хинон – гидрохинон (хингидронный) – электрод



$$\varphi_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2/\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2} = \varphi_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2/\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2}}{a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

Лекция 30

п.6. Классификация электрохимических цепей: физические, химические, концентрационные.

Два способа классификации электрохимических цепей:

1. по источнику электрической энергии, т.е. по природе процесса, определяющего функционирование элемента;
2. по формальному конструктивному признаку – наличию или отсутствию в цепи границы двух жидких электролитов.

1. Физические электрохимические цепи

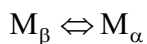
источником энергии в таких цепях служит различие в физическом состоянии двух одинаковых по химическому составу электродов.

1.1. Аллотропические цепи

Два электрода из одного металла в разных аллотропических модификациях, погруженные в раствор, содержащий ионы этого металла (два электрода I рода):

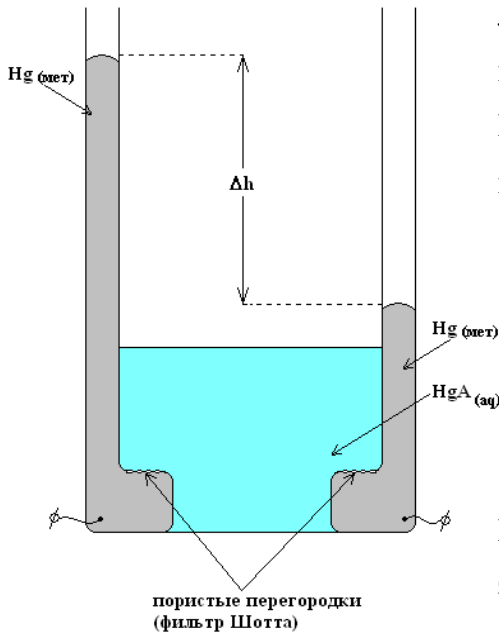


При заданной температуре только одна модификация устойчива, тогда как вторая находится в метастабильном состоянии. Электрод, изготовленный из металла в метастабильном состоянии, обладает запасом свободной энергии.



При температуре фазового перехода $\Delta G = 0$ и $E = 0$.

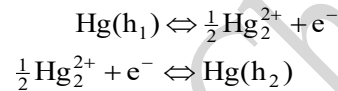
1. 2. Гравитационные цепи



левый электрод (h_1) обладает повышенным запасом потенциальной энергии.

Избыток энергии в расчете на 1 моль металлической ртути: $M_{\text{Hg}} \cdot g \cdot \Delta h \cdot 10^{-3}$,

где M_{Hg} – молярная масса ртути (200,6 г/моль),
 g – ускорение свободного падения (9,81 м/с²).



Перенос 1 моль ртути с левого электрода на правый эквивалентен прохождению через систему 1 F (96500 Кл) электричества и соответствует электрической работе $F \cdot E$.

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{M_{\text{Hg}} \cdot g \cdot \Delta h \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 96500};$$

$$\text{при } \Delta h = 1 \text{ м} \quad E = \frac{200,6 \cdot 9,81 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 96500} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ В} = 20 \text{ мкВ}.$$

2. Концентрационные электрохимические цепи

источником энергии в таких цепях служит различие в концентрациях восстановленных и/или окисленных форм, участвующих в электродных процессах на двух одинаковых по физическому состоянию и химической природе электродах.

2.1. Концентрационные электрохимические цепи без переноса

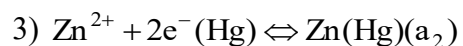
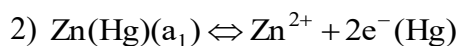
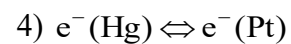
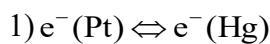


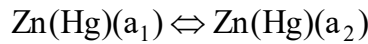
φ_1

φ_2

φ_3

φ_4





Условия равновесия: $T, p = \text{const}$

$$1) \tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Pt}} = \tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Hg}}$$

$$4) \tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Hg}} = \tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Pt}}$$

$$2) \mu_{\text{Zn(Hg)}}^{\text{амальганна (1)}} = \tilde{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{раствор}} + 2\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Hg}}$$

$$3) \tilde{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{раствор}} + 2\tilde{\mu}_{e^-}^{\text{Hg}} = \mu_{\text{Zn(Hg)}}^{\text{амальганна (2)}}$$

$$1) \mu_{e^-}^{\text{Pt}} + (-1)F\varphi^{(\text{Pt})} = \mu_{e^-}^{\text{Hg}} + (-1)F\varphi^{(\text{Hg})}$$

$$\varphi_1 \equiv \Delta_{\text{Pt}}^{\text{амальганна (1)}} \varphi = \varphi^{(\text{Hg})} - \varphi^{(\text{Pt})} = -\frac{1}{F}(\mu_{e^-}^{\text{Pt}} - \mu_{e^-}^{\text{Hg}})$$

$$2) \mu_{\text{Zn(Hg)}}^{\text{амальганна (1)}} = \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{раствор}} + (+2)F\varphi^{\text{раствор}} + 2\mu_{e^-}^{\text{Hg}} + 2(-1)F\varphi^{\text{амальганна (1)}}$$

$$\varphi_2 \equiv \Delta_{\text{амальганна (1)}}^{\text{раствор}} \varphi = \varphi^{\text{раствор}} - \varphi^{\text{амальганна (1)}} = \frac{1}{2F}(\mu_{\text{Zn(Hg)}}^{\text{амальганна (1)}} - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{раствор}} - 2\mu_{e^-}^{\text{Hg}})$$

$$3) \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{раствор}} + (+2)F\varphi^{\text{раствор}} + 2\mu_{e^-}^{\text{Hg}} + 2(-1)F\varphi^{\text{амальганна (2)}} = \mu_{\text{Zn(Hg)}}^{\text{амальганна (2)}}$$

$$\varphi_3 \equiv \Delta_{\text{раствор}}^{\text{амальганна (2)}} \varphi = \varphi^{\text{амальганна (2)}} - \varphi^{\text{раствор}} = -\frac{1}{2F}(\mu_{\text{Zn(Hg)}}^{\text{амальганна (2)}} - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{раствор}} - 2\mu_{e^-}^{\text{Hg}})$$

$$4) \mu_{e^-}^{\text{Hg}} + (-1)F\varphi^{(\text{Hg})} = \mu_{e^-}^{\text{Pt}} + (-1)F\varphi^{(\text{Pt})}$$

$$\varphi_4 \equiv \Delta_{\text{амальганна (2)}}^{\text{Pt}} \varphi = \varphi^{(\text{Pt})} - \varphi^{(\text{Hg})} = \frac{1}{F}(\mu_{e^-}^{\text{Pt}} - \mu_{e^-}^{\text{Hg}})$$

$$E = \sum_i \Delta\varphi_i = \Delta_{\text{Pt}}^{\text{амальганна (1)}} \varphi + \Delta_{\text{амальганна (1)}}^{\text{раствор}} \varphi + \Delta_{\text{раствор}}^{\text{амальганна (2)}} \varphi + \Delta_{\text{амальганна (2)}}^{\text{Pt}} \varphi =$$

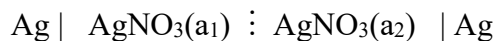
$$= \left[-\frac{1}{F}(\mu_{e^-}^{\text{Pt}} - \mu_{e^-}^{\text{Hg}})\right] + \left[\frac{1}{2F}(\mu_{\text{Zn(Hg)}}^{\text{амальганна (1)}} - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{раствор}} - 2\mu_{e^-}^{\text{Hg}})\right] +$$

$$+ \left[-\frac{1}{2F}(\mu_{\text{Zn(Hg)}}^{\text{амальганна (2)}} - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{раствор}} - 2\mu_{e^-}^{\text{Hg}})\right] + \left[\frac{1}{F}(\mu_{e^-}^{\text{Pt}} - \mu_{e^-}^{\text{Hg}})\right] = \frac{1}{2F}(\mu_{\text{Zn(Hg)}}^{\text{амальганна (1)}} - \mu_{\text{Zn(Hg)}}^{\text{амальганна (2)}})$$

$$\mu_{\text{Zn(Hg)}}^{\text{амальганна (k)}} = \mu_{\text{Zn(Hg)}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Zn}}^{\text{амальганна (k)}}$$

$$\Rightarrow E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn(Hg)}}^{\text{амальганна (1)}}}{a_{\text{Zn(Hg)}}^{\text{амальганна (2)}}.$$

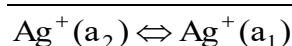
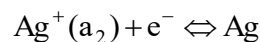
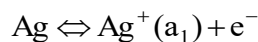
2.2. Концентрационные электрохимические цепи с переносом



φ_1

φ_j

φ_2



Условия равновесия: $T, p = \text{const}$

$$\mu_{\text{Ag}} = \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{раствор}(1)} + \tilde{\mu}_{\text{e}^-}^{\text{Ag}} \qquad \tilde{\mu}_{\text{Ag}^+}^{\text{раствор}(2)} + \tilde{\mu}_{\text{e}^-}^{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}}$$

$$\mu_{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}^+}^{\text{раствор}(1)} + (+1)F\varphi^{\text{раствор}(1)} + \mu_{\text{e}^-}^{\text{Ag}} + (-1)F\varphi^{\text{Ag}},$$

$$\begin{aligned} \varphi_1 &\equiv \Delta_{\text{Ag}}^{\text{раствор}(1)}\varphi = \varphi^{\text{раствор}(1)} - \varphi^{\text{Ag}} = \frac{1}{F}(\mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}^+}^{\text{раствор}(1)} - \mu_{\text{e}^-}^{\text{Ag}}) = \\ &= \frac{1}{F}(\mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}^+}^{\circ} - \mu_{\text{e}^-}^{\text{Ag}}) - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}(1), \end{aligned}$$

$$\mu_{\text{Ag}^+}^{\text{раствор}(2)} + (+1)F\varphi^{\text{раствор}(2)} + \mu_{\text{e}^-}^{\text{Ag}} + (-1)F\varphi^{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}},$$

$$\begin{aligned} \varphi_2 &\equiv \Delta_{\text{раствор}(2)}^{\text{Ag}}\varphi = \varphi^{\text{Ag}} - \varphi^{\text{раствор}(2)} = -\frac{1}{F}(\mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}^+}^{\text{раствор}(2)} - \mu_{\text{e}^-}^{\text{Ag}}) = \\ &= -\frac{1}{F}(\mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}^+}^{\circ} - \mu_{\text{e}^-}^{\text{Ag}}) + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}(2), \end{aligned}$$

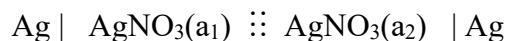
$$\varphi_j = -\frac{RT}{F} \int_{\text{раствор}(1)}^{\text{раствор}(2)} \sum_i \frac{t_i}{Z_i} d \ln a_i \quad (\text{смотри Лекция 29})$$

В предположении о высоком разбавлении растворов (1) и (2) и близости концентраций электролита, считаем, что числа переноса ионов (t_{Ag^+} и $t_{\text{NO}_3^-}$) остаются неизменными в переходной области.

$$\Rightarrow \Delta\varphi_j = -\frac{RT}{F} \left(t_{\text{Ag}^+} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}(2)}{a_{\text{Ag}^+}(1)} - t_{\text{NO}_3^-} \ln \frac{a_{\text{NO}_3^-}(2)}{a_{\text{NO}_3^-}(1)} \right).$$

$$\begin{aligned} E &= \Delta_{\text{Ag}}^{\text{раствор}(1)}\varphi + \Delta\varphi_j + \Delta_{\text{раствор}(2)}^{\text{Ag}}\varphi = \\ &= \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}(2)}{a_{\text{Ag}^+}(1)} - \frac{RT}{F} \cdot t_{\text{Ag}^+} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}(2)}{a_{\text{Ag}^+}(1)} + \frac{RT}{F} \cdot t_{\text{NO}_3^-} \cdot \ln \frac{a_{\text{NO}_3^-}(2)}{a_{\text{NO}_3^-}(1)} = \\ &= \frac{RT}{F} \cdot t_{\text{NO}_3^-} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}(2)}{a_{\text{Ag}^+}(1)} + \frac{RT}{F} \cdot t_{\text{NO}_3^-} \cdot \ln \frac{a_{\text{NO}_3^-}(2)}{a_{\text{NO}_3^-}(1)}. \end{aligned}$$

$$E = 2t_{\text{NO}_3^-} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm\text{AgNO}_3}(2)}{a_{\pm\text{AgNO}_3}(1)}.$$



за счет использования солевого моста (например $\text{AgNO}_3(a_1) : \text{KNO}_3(\text{конц.}) : \text{AgNO}_3(a_2)$)

диффузионный потенциал считаем элиминированным $\Delta\varphi_j = 0$:

$$E = \Delta_{\text{Ag}}^{\text{раствор}(1)}\varphi + \Delta_{\text{раствор}(2)}^{\text{Ag}}\varphi = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}(2)}{a_{\text{Ag}^+}(1)}.$$

3. Химические электрохимические цепи

источником энергии в таких цепях служит различие в химической природе электродов и протекающих электрохимических реакций.

3.1. Химические электрохимические цепи без переноса

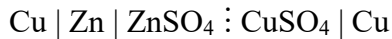


Суммарная реакция: $\text{AgCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \Leftrightarrow \text{Ag} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = E^\circ - 2 \frac{RT}{F} \ln a_{\pm \text{HCl}} \quad (\text{смотри Лекция 29})$$

Пример $\text{Cd}(\text{Hg}) | \text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}, \text{CdSO}_4, \underline{\text{Hg}_2\text{SO}_4} | \text{Hg}$ элемент Вестона

3.2. Химические электрохимические цепи с переносом



элемент Даниэля-Якоби

$$\varphi_1 \quad \varphi_2 \quad \varphi_j \quad \varphi_3$$

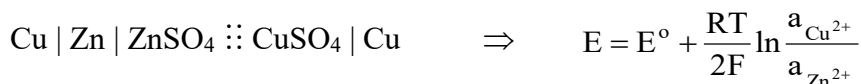
$$\varphi_1 \equiv \Delta_{\text{Cu}}^{\text{Zn}} \varphi = \varphi^{(\text{Zn})} - \varphi^{(\text{Cu})} = \frac{1}{F} (\mu_{\text{e}^-}^{(\text{Zn})} - \mu_{\text{e}^-}^{(\text{Cu})});$$

$$\begin{aligned} \varphi_2 \equiv \Delta_{\text{Zn}}^{\text{ZnSO}_4} \varphi &= \varphi^{\text{ZnSO}_4} - \varphi^{\text{Zn}} = \frac{1}{2F} (\mu_{\text{Zn}} - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{ZnSO}_4} - 2\mu_{\text{e}^-}^{\text{Zn}}) = \\ &= \frac{1}{2F} (\mu_{\text{Zn}} - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^\circ - 2\mu_{\text{e}^-}^{\text{Zn}}) - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_3 \equiv \Delta_{\text{CuSO}_4}^{\text{Cu}} \varphi &= \varphi^{\text{Cu}} - \varphi^{\text{CuSO}_4} = -\frac{1}{2F} (\mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{CuSO}_4} - 2\mu_{\text{e}^-}^{\text{Cu}}) = \\ &= -\frac{1}{2F} (\mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^\circ - 2\mu_{\text{e}^-}^{\text{Cu}}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E &= \Delta_{\text{Cu}}^{\text{Zn}} \varphi + \Delta_{\text{Zn}}^{\text{ZnSO}_4} \varphi + \Delta_{\text{CuSO}_4}^{\text{Cu}} \varphi + \Delta_{\text{ZnSO}_4}^{\text{CuSO}_4} \varphi = \\ &= \frac{1}{F} (\mu_{\text{e}^-}^{(\text{Zn})} - \mu_{\text{e}^-}^{(\text{Cu})}) + \frac{1}{2F} (\mu_{\text{Zn}} - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^\circ - 2\mu_{\text{e}^-}^{\text{Zn}}) - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} - \\ &- \frac{1}{2F} (\mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^\circ - 2\mu_{\text{e}^-}^{\text{Cu}}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} + \varphi_j. \end{aligned}$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} + \varphi_j.$$



Сводная таблица типов ГЭ

Тип ГЭ	без переноса	с переносом
химический	$(M MA A)$ $M_1 M_1A, \underline{M_2A} M_2$ (3.1)	$M_1 M_1A_1 : M_2A_2 M_2$ (3.2)
концентрационный	$M(a_1) MA M(a_2)$ (2.1) или $(M MA(a_1) A MA(a_2) M)$ $M_1 M_1A(a_1), \underline{M_2A} M_2 \underline{M_2A}, M_1A(a_2) M_1$	$M MA(a_1) : MA(a_2) M$ (2.2)

п.7. Ионоселективные электроды.

Типы ионоселективных электродов (ИСЭ)

1. С твердыми (стекловидными и кристаллическими) мембранами

стеклянные электроды

- - pH-метрические
- - pNa (K, NH₄)-метрические

электроды на основе труднорастворимых солей, с функциями ионов

- F⁻ (монокристалл LaF₃)
- Ag⁺, Pb²⁺, Sn²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺
- Cl⁻, Br⁻, I⁻, S²⁻

2. С жидкими мембранами

на основе жидких ионообменников, с функциями

- катионов: Na⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, NH₄⁺, ...
- анионов: Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, ...

на основе нейтральных переносчиков, с функциями катионов

- K⁺, NH₄⁺
- Ca²⁺, Mg²⁺