ЭЛЕКТРОХИМИЯ

А.Н.Огурцов

ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть 4

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

http://www.ilt.kharkov.ua/bvi/ogurtsov/ogurtsov.htm

2nd ed., 2003

Электрохимия — это раздел физической химии, в котором изучают физико-химические свойства ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц.

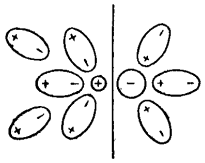
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ.

Проводники электрического тока делятся на *электронные* (***проводники первого рода***) и *ионные* (***проводники второго рода***).

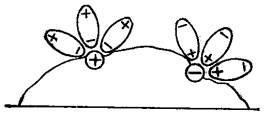
Проводники первого рода – металлы в твердом и расплавленном состоянии. В них электрический ток осуществляется движением электронов электронного газа. При этом прохождение электрического тока в проводниках первого рода не сопровождается химическими изменениями их материала.

Проводники второго рода — некоторые растворы солей, кислот и оснований, а также некоторые вещества, главным образом соли, в расплавленном состоянии. Электрический ток в них осуществляется движением ионов (как положительных, так и отрицательных).

Электролиты — это химические соединения, которые в растворе (полностью или частично) диссоциируют на ионы.



Диссоциация молекулы электролита под действием полярных молекул растворителя.



Отрыв ионов от ионного кристалла при его растворении.

Диссоциация приводит к разъединению, отрыву ионов от молекулы или кристалла в результате взаимодействия ионов с молекулами растворителя.

Молекулы растворителей, обладающих хорошей диссоциирующей способностью, являются сильно полярными, и, следовательно, такие растворители имеют высокую диэлектрическую проницаемость.

Под действием электрических полей, создаваемых ионами электролита, полярные молекулы растворителя притягиваются ионами, ориентируются около них и в свою очередь, притягивая ионы к себе, ослабляют связь между ионами [Ки379].

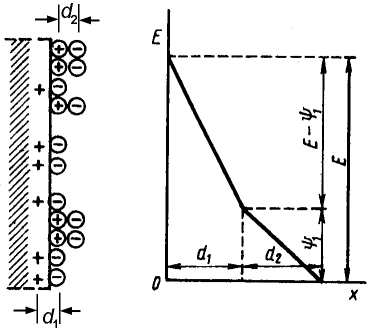
Подобным же образом они действуют и на ионы, составляющие решетку, например, ионного кристалла.

Число ионов каждого знака определяется стехиометрическими коэффициентами в формуле электролита при соблюдении ***закона электронейтральности — сумма положительных зарядов равна сумме отрицательных***. Таким образом, несмотря на наличие ионов, раствор электролита остается электронейтральным [Кр5].

Электростатическое взаимодействие иона электролита с молекулами растворителя — ***сольватация*** — приводит к образованию вокруг иона молекулярного комплекса — ***сольвата***. Совокупность молекул растворителя, окружающих ион, представляет собой ***сольватную оболочку***. Сольватацию в водных растворах называют ***гидратацией***.

Кроме сольватации важным фактором, приводящим к диссоциации электролита, является способность молекул растворителя образовывать разного типа связи с частицами электролита [Кр5].

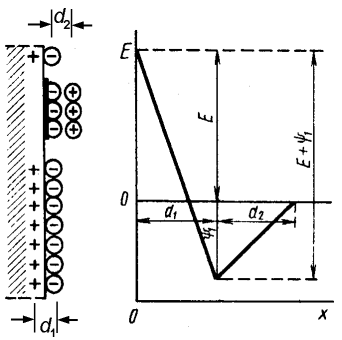
Например, молекулы воды обладают способностью образовывать водородные связи не только между собой, но и с другими молекулами, содержащими атомы сильно электроотрицательных элементов, таких, как



С увеличением концентрации ($c_1 < c_2 < c_3$) ДЭС на границе металл–раствор сжимается, все больше ионов переходят из диффузного в плотный ДЭС, при этом ψ_1-потенциал уменьшается и, наконец, при достаточно высокой концентрации c_3 каждому избыточному заряду в металле соответствует ион в плотном ДЭС и диффузный ψ_1-потенциал обращается в нуль.

Адсорбция ионов на поверхности электрода приводит к образованию адсорбционного ДЭС, который располагается на расстоянии $d_1 + d_2$ большем, чем диаметр иона d_1. ***Адсорбционным ψ_1–потенциалом*** называют потенциал, который образуется в адсорбционном ДЭС.

Если же в растворе присутствуют ***поверхностно-активные полярные молекулы***, которые адсорбируясь на поверхности образуют избыточный отрицательный заряд на анионной обкладке ДЭС то знак адсорбционного ψ_1–потенциала противоположен знаку общего скачка потенциала и Скачок потенциала в плотном ДЭС будет равен сумме общего скачка потенциала и адсорбционного ψ_1–потенциала $E + \psi_1$.



ЛИТЕРАТУРА

[СС] А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2001, 527с.

[Кр] Физическая химия / Под ред. К.С.Краснова. – М.: Высшая школа, 2001, Кн. 1 и 2, 512с. и 319с.

[Ки] В.А.Киреев. Краткий курс физической химии. – М.: Химия, 1978, 620с.

[Д] Ф.Даниэльс, Р.Олберти. Физическая химия. – М.: Мир, 1978, 645с.

[Г] В.М.Глазов. Основы физической химии. – М.: Высшая школа, 1981, 456с.

[Э] П.Эткинс. Физическая химия. – М.: Мир, 1980, Т.1 и 2, 580с. и 584с.

[Н] Л.А.Николаев, В.А.Тулупjв. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1967, 466с.

[Е] В.В.Еремин, С.И.Каргов, И.А.Успенская, Н.Е.Кузьменко, В.В.Лунин. Задачи по физической химии. – М.: Экзамен, 2003, 318с.

[ГК] А.И.Гончаров, М.Ю.Корнилов. Справочник по химии. – М.: Высшая школа, 1977, 302с.

$$\mathrm{pH} = \frac{1}{2{,}303 b_0}(E^0_{\text{ст}} - E_{кал} - E)$$

18. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД–РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА.

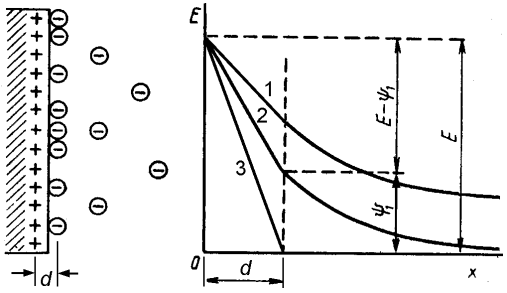
При погружении металлического электрода в раствор электролита между металлом и раствором возникает ***двойной электрический слой*** (ДЭС) и на границе раздела фаз возникает скачок потенциала.

ДЭС возникает вследствие:

1) ***обмена ионами*** между металлом и раствором
2) ***специфической адсорбции*** (***хемосорбции***) ионов на поверхности электрода
3) ***адсорбции поверхностно-активных веществ*** (***ПАВ***) — ориентированной адсорбции полярных молекул около границы раздела фаз.

Если химический потенциал катионов металла в растворе меньше, чем в электроде $\mu_P < \mu_Э$, то ***катионы покидают электрод***, и образовавшийся в электроде избыток отрицательного заряда притягивает к поверхности металла положительные ионы, образуя подобный конденсатору ДЭС вдоль поверхности электрода.

Наоборот, если химический потенциал катионов в растворе больше, чем в электроде $\mu_P > \mu_Э$, то ***катионы выделяются из раствора*** на поверхности электрода и притягивают к поверхности металла анионы из раствора электролита.



Одной обкладкой ДЭС служат положительные заряды со стороны металла, ***другой обкладкой*** — отрицательные заряды анионов со стороны раствора.

В зависимости от расположения ионов различают ***плотный и диффузнный*** двойные электрические слои и соответственно два скачка потенциала на границе металл–раствор.

Плотный ДЭС образован ионами из раствора расположенными максимально близко к поверхности металла на расстоянии радиуса d сольватированного иона от поверхности электрода.

Диффузнный ДЭС образован ионами, которые расположены расстояниях больше d с некоторой избыточной плотностью по сравнению со средней плотностью ионов в электролите.

Такое диффузное распределение образуется с одной стороны под действием электростатических сил взаимодействия с положительно заряженным металлом и с другой стороны под действием теплового движения ионов в электролите.

Скачок потенциала в диффузном ДЭС называют ***диффузным ψ_1–потенциалом***. Если общий скачок потенциала равен E, то скачок потенциала в плотном ДЭС равен $E - \psi_1$.

F, O, N, Cl и др.

Например, при растворении в воде HCl молекулы воды за счет образования водородной связи между атомом кислорода H_2O и водородом молекулы HCl вызывают диссоциацию молекулы HCl на ионы H^+ и Cl^-, а ион H^+ с молекулой воды образует ион гидроксония H_3O^+ [Кр6]:

$$H_2O + HCl \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Электролиты, молекулы которых распадаются на два иона, называются ***бинарными*** или ***симметричными***. Если при этом образуются однозарядные ионы, электролит относят к типу ***бинарных одно-одновалентных электролитов*** ($NaCl$, HCl и др.), если двухзарядные — к типу ***бинарных дву-двувалентных электролитов*** ($MgSO_4$, $ZnSO_4$ и др.).

Для ***несимметричных*** электролитов тип электролита устанавливается также по зарядам ионов: K_2SO_4 относится к типу одно-двувалентных, $MgCl_2$ — к дву-одновалентных и т.д.

Различают ***сильные и слабые электролиты***.

Сильные электролиты диссоциируют в растворе почти полностью.

В водных растворах сильными электролитами являются многие минеральные кислоты (HNO_3, HCl, $HClO_4$ и др.), основания ($NaOH$, KOH и др.), большинство неорганических и органических солей.

Слабые электролиты диссоциируют в растворе только частично. К слабым электролитам в водных растворах относятся почти все органические кислоты и основания.

Сильные и слабые электролиты являются двумя различными состояниями химических соединений (электролитов) в зависимости от природы растворителя. В одном растворителе данный электролит может быть сильным электролитом, в другом — слабым.

Процесс диссоциации слабых электролитов является обратимым, поскольку ионы противоположного знака, встречаясь в растворе, могут вновь соединяться в молекулы.

2. ЗАКОН РАЗВЕДЕНИЯ ОСТВАЛЬДА.

Рассмотрим простейший случай слабого сильно разбавленного бинарного одно-одновалентного электролита, диссоциирующего по схеме

$$MA \Leftrightarrow M^+ + A^-$$

Важные характеристики электролита:

— ***степень диссоциации*** α — доля продиссоциировавших молекул из числа первоначально взятых [Г383]

$$\alpha = \frac{\text{число диссоциированных молекул}}{\text{общее число растворенных молекул}}$$

— ***константа диссоциации*** K_d, которую, для данного случая можно представить (используя ***закон действующих масс*** — при постоянной температуре скорость данной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, причем каждая из концентраций участвует в степени, в простейших случаях равной коэффициенту перед формулой данного вещества в уравнении реакции) в виде

$$K_d = \frac{c_{\mathrm{M}+} \cdot c_{\mathrm{A}-}}{c_{\mathrm{MA}}}$$

Если c — концентрация электролита, а α — степень диссоциации, то равновесные концентрации соответствующих ионов и недиссоциированных молекул электролита будут равны соответственно

$$c_{\mathrm{M}+} = \alpha c, \qquad c_{\mathrm{A}+} = \alpha c, \qquad c_{\mathrm{AB}} = c(1-\alpha)$$

Подставляя эти соотношения в $K_d = \frac{c_{\mathrm{M}+} \cdot c_{\mathrm{A}-}}{c_{\mathrm{MA}}}$, получаем ***закон разведения Оствальда*** (справедливый для одно-одновалентных слабых электролитов)

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$$

В общем случае электролит $\mathrm{M}_{\nu+}\mathrm{A}_{\nu-}$ диссоциирует на ν_+ катионов и ν_- анионов

$$\mathrm{M}_{\nu+}\mathrm{A}_{\nu-} \rightarrow \nu_+ \mathrm{M}^{z+} + \nu_- \mathrm{A}^{z-}$$

Если исходная концентрация соединения $\mathrm{M}_{\nu+}\mathrm{A}_{\nu-}$ равна c_0, то концентрации катионов, анионов и недиссоциированного остатка

$$c_{\mathrm{M}+} = \nu_+ \alpha c_0, \qquad c_{\mathrm{A}+} = \nu_- \alpha c_0, \qquad c_{\mathrm{MA}} = c_0(1-\alpha)$$

Закон разведения Оствальда будет иметь вид [Г364]

$$K_d = \frac{(\nu_+ \alpha c_0)^{\nu+} (\nu_- \alpha c_0)^{\nu-}}{c_0(1-\alpha)} = (\nu_+)^{\nu+} (\nu_-)^{\nu-} \frac{\alpha^{\nu}}{1-\alpha} c_0^{\,\nu-1}$$

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$ — общее число ионов, образующихся при диссоциации

3. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

В сильных электролитах все молекулы диссоциированы на ионы. Даже в разбавленных растворах сильных электролитах электростатическое взаимодействие между ионами настолько велико, что растворы сильных электролитов нужно рассматривать как неидеальные и использовать метод активности.

Рассмотрим ***сильный*** электролит $\mathrm{M}_{\nu+}\mathrm{A}_{\nu-}$. Он полностью диссоциирует на ионы

$$\mathrm{M}_{\nu+}\mathrm{A}_{\nu-} \rightarrow \nu_+ \mathrm{M}^{z+} + \nu_- \mathrm{A}^{z-}$$

Общее число ионов, образующихся при диссоциации электролита

$$\nu = \nu_+ + \nu_-$$

Химический потенциал электролита в целом μ_2 связан с химическими потенциалами ионов μ_+ и μ_- соотношением

$$\mu_2 = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$

Химические потенциалы выражаются через активности

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2, \quad \mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+, \quad \mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_-$$

Подставляем в $\mu_2 = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$

При давлении газообразного водорода p=1 атм потенциал водородного электрода

$$E_{\mathrm{H}^+|\mathrm{H}_2} = -2{,}303 b_0 \,\mathrm{pH}$$

Откуда

$$\mathrm{pH} = \frac{1}{2{,}303 b_0}(E - E_{кал})$$

4.2. Определение pH с помощью хингидронного электрода.

Хингидроном называется эквимолекулярное соединение хинона и гидрохинона (твердое вещество) со структурной формулой

$\mathrm{O}=\langle\rangle=\mathrm{O} \bullet \mathrm{OH}-\langle\rangle-\mathrm{OH}$.

Хингидрон слабо растворяется в воде и в водном растворе распадается на составные части — хинон и гидрохинон.

$$\mathrm{C_6H_4O_2} \bullet \mathrm{C_6H_4(OH)_2} \Leftrightarrow \mathrm{C_6H_4O_2} + \mathrm{C_6H_4(OH)_2}$$

Хингидронным электродом называется электрод из инертного металла (обычно платиновая проволочка), погруженная в исследуемый расствор, к которому добавлено немного хингидрона.

На хингидронном электроде: $\mathrm{H^+, C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2 | Pt}$

Протекает реакция:

$$\mathrm{C_6H_4O_2} + 2\mathrm{H^+} + 2e^- \Leftrightarrow \mathrm{C_6H_4(OH)_2}$$
$$a_{\mathrm{X}} \qquad a_{\mathrm{H}^+} \qquad\qquad a_{\Gamma}$$

Потенциал ХГ-электрода: $E_{\mathrm{XГ}} = E^0_{\mathrm{XГ}} + \frac{b_0}{2} \ln \frac{a_{\mathrm{X}} a^2_{\mathrm{H}+}}{a_{\Gamma}}$

Поскольку концентрации хинона и гидрохинона в растворе одинаковы, и активности приближенно равны концентрациям, то считают $\frac{a_{\mathrm{X}}}{a_{\Gamma}} = 1$. Поэтому

$$E_{\mathrm{XГ}} = E^0_{\mathrm{XГ}} + \frac{b_0}{2} \ln a^2_{\mathrm{H}+} = E^0_{\mathrm{XГ}} - 2{,}303 b_0 \mathrm{pH}$$

Стандартный потенциал ХГ-электрода при 298 К: $E^0_{\mathrm{XГ}} = 0{,}699$ В.

Если использовать каломельный электрод в качестве электрода сравнения, то ЭДС такого элемента $E = E_{\mathrm{XГ}} - E_{кал}$, отсюда

$$\mathrm{pH} = \frac{1}{2{,}303 b_0}(E^0_{\mathrm{XГ}} - E_{кал} - E)$$

4.3. Определение pH с помощью стеклянного электрода.

Стеклянный электрод представляет собой сосуд из тонкого стекла с повышенной электрической проводимостью, наполненный раствором, в который погружен электрод первого или второго рода.

В электродной реакции на стеклянном электроде электроны не участвуют, происходит обмен ионами водорода между раствором и стеклом $\mathrm{H^+} \Leftrightarrow \mathrm{H^+_{ст}}$.

Можно показать, что потенциал стеклянного электрода

$$E_{\mathrm{ст}} = E^0_{\mathrm{ст}} - 2{,}303 b_0 \mathrm{pH}$$

Если использовать каломельный электрод в качестве электрода сравнения, то ЭДС такого элемента $E = E_{\mathrm{ст}} - E_{кал}$, отсюда

наиболее удобен ***компенсационный метод***.

1. Определение стандартных термодинамических функций.

Определяют ЭДС электрохимической цепи при различных температурах и определяют стандартные изменения энергии Гиббса ΔG^0, энтропии ΔS^0 и энтальпии ΔH^0 по формулам $\Delta G^0 = -zFE^0$, $\Delta S^0 = zF\frac{\mathrm{d}E^0}{\mathrm{d}T}$, $\Delta H^0 = -zF\left(E^0 - T\frac{\mathrm{d}E^0}{\mathrm{d}T}\right)$, где $E^0 = E^0_+ - E^0_-$ — стандартная ЭДС, $\frac{\mathrm{d}E^0}{\mathrm{d}T}$ — температурный коэффициент стандартной ЭДС.

2. Определение констант равновесия электрохимических реакций.

Например, реакция восстановления трехвалентного железа двухвалентным оловом $2FeCl_3 + SnCl_2 \Leftrightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$ можно записать

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \Leftrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Константа равновесия этой реакции

$$K_a = \frac{a^2_{Fe^{2+}} a^1_{Sn^{4+}}}{a^2_{Fe^{3+}} a^1_{Sn^{2+}}}$$

Эта же реакция будет протекать в электрохимическом элементе

$$(-)Pt\left|Sn^{4+}, Sn^{2+}\right\|\left.Fe^{3+}, Fe^{2+}\right|Pt(+)$$

для которого $E^0 = \frac{b_0}{z}\ln K_a$, откуда $\ln K_a = \frac{z}{b_0}E^0$.

3. Определение произведения растворимости малорастворимой соли.

Произведение растворимости c_+c_- это произведение концентраций катионов и анионов. Для насыщенных растворов труднорастворимых солей (очень низкая концентрация) произведение растворимости и совпадает с произведением активности $c_+c_- = a_+a_-$. Можно показать, что для данных систем $a_+a_- = \frac{1}{K_a}$ и произведение растворимости может быть определено по известному значению константы K_a.

4. Определение pH растворов.

Кислотность раствора определяют, измеряя ЭДС электрохимической цепи, составленной из индикаторного электрода, потенциал которого зависит от pH раствора, и электрода сравнения. В качестве индикаторных используют водородный, хингидронный и стеклянный электроды.

4.1. Определение pH с помощью водородного электрода.

Составляем элемент из водородного электрода, на котором проходит электродная реакция $H^+ + e^- \Leftrightarrow \frac{1}{2}H_2$ и какого-либо стандартного электрода с постоянным потенциалом, например каломельного электрода

$$(-)Pt, H_2\left|H^+\right\|\left.KCl\right|Hg_2Cl_2, Hg(+)$$

ЭДС этой цепи

$$E = E_{кал} - E_{H^+|H_2}$$

$$\mu_2^0 + RT\ln a_2 = (\nu_+\mu_+^0 + \nu_-\mu_-^0) + RT(\nu_+\ln a_+ + \nu_-\ln a_-)$$

Выберем стандартное состояние μ_2^0 так, чтобы

$$\mu_+^0 = \nu_+\mu_+^0 + \nu_-\mu_-^0$$

Тогда

$$\ln a_2 = \nu_+\ln a_+ + \nu_-\ln a_-$$

$$\nu_+\ln a_+ + \nu_-\ln a_- = \ln[(a_+)^{\nu+}] + \ln[(a_-)^{\nu-}] = \ln[(a_+)^{\nu+}(a_-)^{\nu-}]$$

или

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

Определим ***среднюю активность ионов электролита*** $a_\pm$ как среднее геометрическое из активностей катиона и аниона

$$a_\pm = \sqrt[\nu]{a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-}}$$

Тогда

$$a_2 = a_\pm^\nu$$

Определим ***моляльность катиона*** m_+ ***и аниона*** m_- в растворе электролита

$$m_+ = m\nu_+ \quad \text{и} \quad m_- = m\nu_-$$

и ***коэффициенты активности катиона*** γ_+ ***и аниона*** γ_-

$$a_+ = \gamma_+m_+ \quad \text{и} \quad a_- = \gamma_-m_-$$

Аналогично введем ***средний коэффициент активности*** $\gamma_\pm$ ***электролита***

$$\gamma_\pm = \sqrt[\nu]{\gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-}}$$

и ***среднюю моляльность*** $m_\pm$ ***ионов электролита***

$$m_\pm = \sqrt[\nu]{m_+^{\nu_+}m_-^{\nu_-}}$$

Средний коэффициент активности электролита $\gamma_\pm$ *представляет собой среднее геометрическое из коэффициентов активности катиона и аниона, а средняя концентрация ионов электролита* $m_\pm$ *— среднее геометрическое из концентрации катиона и аниона.*

Средняя активность выражается через среднюю моляльность электролита подобно $a_+ = \gamma_+m_+$:

$$a_\pm = \gamma_\pm m_\pm$$

Подставляя в $m_\pm = \sqrt[\nu]{m_+^{\nu_+}m_-^{\nu_-}}$ $m_+ = m\nu_+$ и $m_- = m\nu_-$ и обозначив

$$\nu_\pm = \sqrt[\nu]{\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-}}$$

получим для средней моляльности ионов электролита выражение

$$m_\pm = m\nu_\pm$$

Так средняя ионная моляльность одно-одновалентного электролита (например, $NaCl$) равна m; для 2,1-валентного электролита ($CaCl_2$) она равна $4^{1/3}m$, для 2,2-валентного электролита ($CuSO_4$) — m, а для 3,1-валентного электролита ($LaCl_2$) — $27^{1/4}m$.

Используя введенные обозначения ***закон разбавления Оствальда*** (для простого (слабого) бинарного 1,1-валентного электролита) будет иметь вид [Г387]

$$K_{d\pm} = (\gamma_\pm)^2 \frac{\alpha^2 m_0}{1-\alpha}$$

где m_0 — моляльность непродиссоциировавших молекул электролита

Поскольку сильные электролиты диссоциированы в растворе нацело, свмый термин "константа диссоциации" для них лишен содержания. Этим, собственно и объясняется неудача применения к растворам истинно сильных электролитов закона разбавления Оствальда.

Чтобы определить среднюю ионную активность, необходимо выбрать ***стандартное состояние*** при котором коэффициент активности становится равным единице.

Первое стандартное состояние. Если раствор состоит из жидких компонентов, то можно считать, что коэффициент активности каждого компонента приближается к единице по мере того, как его мольная доля приближается к единице.

Это условие удобно использовать для растворителя, поскольку растворителем обычно считается компонент, присутствующий в большей концентрации. Для чистого растворителя

$$x_1 = 1, \quad a_1 = 1, \quad \gamma_1 = 1$$

Второе стандартное состояние. За *стандартное состояние растворенного вещества* принимается его состояние в гипотетическом одномоляльном предельно разбавленном растворе, в котором

$$m_\pm = 1, \quad a_\pm = 1, \quad \gamma_\pm = 1$$

при всех температурах и давлениях.

4. ИОННАЯ СИЛА.

Электролиты, молекулы которых распадаются на многовалентные ионы, оказывают большее влияние на ионные коэффициенты активности чем одно-одновалентные электролиты.

Чтобы учесть это влияние, Льюис вместо обычных концентраций ввел ***ионную силу*** I, которая для раствора сильного электролита содержащего i типов ионов с концентрациями m_i (или c_i) и зарядами z_i определяется как

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

НАПРИМЕР: для электролита 0,2 моль/кг $MgCl_2$: $I = \frac{1}{2}(0{,}2 \cdot 2^2 + 0{,}4 \cdot 1^2) = 0{,}6$,

для 0,02 моль/кг $AlCl_3$ ионная сила: $I = \frac{1}{2}(0{,}02 \cdot 3^2 + 0{,}06 \cdot 1^2) = 0{,}12$

Таким образом, ионная сила 1,1-валентного электролита равна его моляльности m. Ионная сила 1,2-валентного электролита равна $3m$, а 2,2-валентного электролита — $4m$.

(Тем самым увеличение заряда ионов понижает коэффициент активности, в силу $a_\pm = \gamma_\pm m_\pm$ или $\gamma_\pm = a_\pm / m_\pm$).

Согласно ***правилу ионной силы***: ***в разбавленных растворах коэффициент активности сильного электролита одинаков для всех***

фарада электричества на положительном катоде растворится 1 г/моль анионов, а на отрицательном аноде выделится из раствора 1 г/моль анионов.

В левом полуэлементе	В правом полуэлементе
$-1A^- - t_+K^+ + t_-A^-$	$+1A^- + t_+K^+ - t_-A^-$
$-(1-t_-)A^- - t_+K^+$	$+(1-t_-)A^- + t_+K^+$
ушло $-t_+(A^- + K^+)$	пришло $t_+(A^- + K^+)$

Изменение энергии Гиббса

$$\Delta G = -t_+(\mu_1^+ + \mu_1^-) + t_+(\mu_2^+ + \mu_2^-)$$

ЭДС элемента

$$E = \frac{-\Delta G}{F} = t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{1+}a_{1-}}{a_{2+}a_{2-}} = 2t_+ b_0 \ln \frac{a_{1\pm}}{a_{2\pm}}$$

Соответственно

$$\varphi_D = E - E' = (2t_+ - 1) b_0 \ln \frac{a_{1\pm}}{a_{2\pm}}$$

$$2t_+ - 1 = t_+ + t_+ - 1 = t_+ + (1-t_-) - 1 = t_+ - t_- = \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\Lambda} = \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

Диффузионный потенциал увеличивает ЭДС цепи, если $t_- < t_+$ и уменьшает ее, если $t_- > t_+$.

Чем больше ***разница в подвижностях*** анионов и катионов, тем больше диффузионный потенциал. Для концентрационных цепей, электролитами в которых служат кислоты или щелочи, диффузионные потенциалы особо велики, поскольку подвижности ионов H^+ и OH^- значительно выше подвижностей остальных ионов.

Для уменьшения диффузионного потенциала на границе двух растворов помещают ***солевой мостик***, например, концентрированный раствор KCl, подвижности ионов в котором практически одинаковы, а концентрация намного выше, чем в соединяемых им растворах. При этом вместо одной жидкостной границы в системе возникает две, через которые диффундируют преимущественно ионы K^+ и Cl^-.

Диффузионный потенциал на границе двух растворов с двумя разными сильными электролитами одинаковой концентрации и имеющими один общий ион (например KCl и $NaCl$) можно рассчитать по приближенному уравнению Гендерсона–Планка

$$\varphi_D = b_0 \ln \frac{L_1}{L_2}$$

где L_1 и L_1 — эквивалентные электрические проводимости электролитов.

17. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ.

Метод потенциометрии основан на определении электродных потенциалов при измерении ЭДС различных электрохимических цепей.

Для определения потенциалов отдельных электродов электрохимическая цепь составляется из исследуемого электрода и ***электрода сравнения*** с известным значением потенциала.

Для измерения ЭДС гальванических элементов в равновесном состоянии

Подставляем $\mu = \mu_0 + RT\ln a$ и получаем

$$E = t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{2+}a_{2-}}{a_{1+}a_{1-}}$$

Используя средние активности ионов в левом и правом полуэлементах: $a_{1\pm}^2 = a_{1+}a_{1-}$ и $a_{2\pm}^2 = a_{2+}a_{2-}$, получаем выражение для ЭДС концентрационного элемента с переносом с электродами первого рода и с растворами 1,1-электролита:

$$E = 2t_- b_0 \ln \frac{a_{2\pm}}{a_{1\pm}}$$

В общем случае, если электролит при диссоциации дает ν_+ и ν_- ионов ($\nu = \nu_+ + \nu_-$) с зарядами z_+ и z_-, ЭДС будет

$$E = \frac{t_-}{z_+}\frac{\nu}{\nu_+} b_0 \ln \frac{a_{2\pm}}{a_{1\pm}}$$

ЭДС $E = 2t_- b_0 \ln \frac{a_{2\pm}}{a_{1\pm}}$ состоит из разности электродных потенциалов и диффузионного потенциала

$$E = E_+ - E_- + \varphi_D = E' + \varphi_D \qquad \varphi_D = E - E'$$

Электродные потенциалы

$$E_- = E^0 + b_0 \ln a_{1+} \quad \text{и} \quad E_+ = E^0 + b_0 \ln a_{2+}$$

Полагая (приближенно) $a_+ \approx a_\pm$, можем записать

$$E' = E_+ - E_- = b_0 \ln \frac{a_{2\pm}}{a_{1\pm}}$$

Следовательно

$$\varphi_D = E - E' = (2t_- - 1) b_0 \ln \frac{a_{2\pm}}{a_{1\pm}}$$

где (используя подвижность ионов $\lambda_+ = \Lambda t_+$ и $\lambda_- = \Lambda t_-$ (Λ — молярная электрическая проводимость))

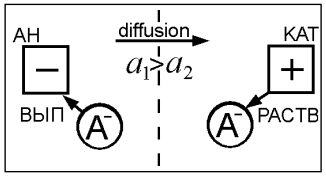
$$2t_- - 1 = t_- + t_- - 1 = t_- + (1 - t_+) - 1 = t_- - t_+ = \frac{\lambda_- - \lambda_+}{\Lambda} = \frac{\lambda_- - \lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

Таким образом, если число переноса (а значит и подвижность) анионов больше чем катионов ($t_- > t_+$), то $\varphi_D > 0$ и $E > E'$, следовательно диффузионный потенциал увеличивает ЭДС такого элемента.

Если же $t_- < t_+$, то $\varphi_D < 0$ и $E < E'$, и диффузионный потенциал уменьшает ЭДС.

При $t_- = t_+$ диффузионный потенциал обращается в нуль $\varphi_D = 0$.

Аналогично можно рассмотреть концентрационный элемент с переносом с ***электродами второго рода*** обратимыми относительно аниона. Пусть опять растворы будут 1,-1-валентными.



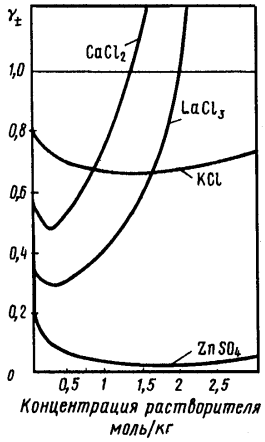
В этом случае концентрация электролита в левом полуэлементе выше. При протекании 1

растворов с одной и той же ионной силой независимо от природы электролита.

Правило ионной силы справедливо при концентрациях растворов менее 0,02 моль/кг, но приближенно им можно пользоваться до концентрации 0,2 моль/кг. В растворах средних и высоких концентраций усложняется характер межионного взаимодействия и проявляются индивидуальные свойства электролитов.

5. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЕБАЯ–ХЮККЕЛЯ.

При увеличении концентрации сильных электролитов сначала, в диапазоне моляльностей 0–0,2 моль/кг средний коэффициент активности $\gamma_\pm$ уменьшается, причем тем сильнее, чем выше заряд ионов, образующих электролит. Затем $\gamma_\pm$ достигает минимума, возрастает и становится равным или даже больше единицы.



Отклонение от идеальности при росте концентрации обусловлено прямым кулоновским взаимодействием ионов, энергия которого зависит от расстояния как R^{-1}, в то время как энергия взаимодействия нейтральных молекул пропорциональна R^{-6}.

Электростатическая теория разбавленных растворов сильных электролитов ***Дебая и Хюккеля*** предполагает:

1. ионы являются математическими точками (собственным объемом ионов пренебрегают)
2. учитывается только электростатическое взаимодействие между ионами
3. не учитываются локальные изменения диэлектрической проницаемости раствора вблизи ионов
4. распределение ионов в растворе подчиняется классической статистике, а окружающий данный ион растворитель, содержащий другие ионы электролита, рассматривается как непрерывная среда с некоторой диэлектрической проницаемостью
5. электростатическое взаимодействие рассматривается только между ионом и его ***ионной атмосферой*** — некоторое промежуточное статистическое распределение вокруг данного иона плотности ионов противоположного знака, которая быстро убывает с расстоянием от центрального иона.

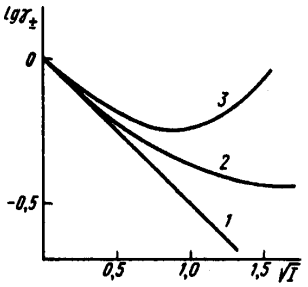
Радиус (или толщина) ***ионной атмосферы*** $\frac{1}{\chi}$ определяется как

$$\frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\varepsilon k T 1000}{8\pi e^2 N_A I}} = 1{,}9 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{\varepsilon T}{I}}$$

Радиус ионной атмосферы уменьшается с увеличением ионной силы электролита I (т.е. с ростом концентрации или заряда ионов) и растет с ростом температуры T и диэлектрической проницаемости ε (эти два эффекта частично компенсируется вследствие уменьшения диэлектрической проницаемости ε электролита при нагреве).

В теории Дебая–Хюккеля средний коэффициент активности $\gamma_\pm$ бинарного z_+,z_--валентного электролита подчиняется ***предельному закону Дебая–Хюккеля***

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



где $A = 1{,}825\cdot10^6(\varepsilon T)^{-3/2}$. Например, A=0,509 в разбавленном водном растворе при T=298 К и ε=78,3.

Предельный закон, который выполняется только в случае сильно разбавленных растворов, теоретически обосновал правило ионной силы — для данной ионной силы раствора средний коэффициент активности электролита является величиной постоянной и не зависит от природы других электролитов в растворе.

Из $\lg\gamma_\pm = -|z_+z_-|A\sqrt{I}$ следует, что зависимость $\lg\gamma_\pm$ от $\sqrt{I}$ является ***линейной*** и действительно, в пределе малых концентраций ($\sqrt{I}=0$) экспериментальная кривая 3 хорошо аппроксимируется предельным законом (кривая 1).

Во втором приближении теории Дебая–Хюккеля (кривая 2) был учтен ***конечный размер ионов*** введением ***среднего эффективного диаметра иона*** a — среднего расстояния при максимальном сближении ионов.

Уравнение второго приближения имеет вид

$$\lg\gamma_\pm = \frac{-|z_+z_-|A\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}}$$

где a — средний эффективный диаметр иона, B — теоретический коэффициент (для водных растворов $B = 0{,}33\cdot10^8$ при *T*=298 К).

Для объяснения роста $\gamma_\pm$ с концентрацией было предложено полуэмпирическое уравнение

$$\lg\gamma_\pm = \frac{-|z_+z_-|A\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}} + C'I$$

Слагаемое $C'I$ учитывает ***поляризацию*** молекул растворителя вблизи иона, которая приводит к притяжению их к ионам, ***образованию сольватных оболочек*** вокруг ионов, что равносильно эффективному отталкиванию ионов друг от друга.

При достаточно высоких концентрациях такое отталкивание может преобладать над кулоновским притяжением и коэффициент активности становится даже большим единицы.

6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ. ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ.

Взаимное превращение электрической и химической форм энергии происходит в электрохимических системах, состоящих из (см. рисунок [Кр.30]):

1) проводников второго рода (I) — электролитов,
2) проводников первого рода (II), (III), находящихся в контакте с электролитом.

$$E^{(2)} = E_+ - E_- = \frac{b_0}{z}\ln\frac{a_1}{a_2}$$

и для концентрационных цепей (3) с ***водородными*** электродами (более высокое парциальное давление водорода соответствует более отрицательному потенциалу электрода, $p_1 > p_2$)

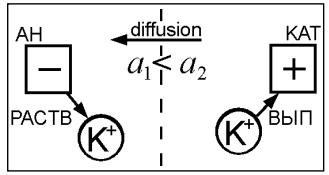
$$E^{(3)} = E_+ - E_- = \frac{b_0}{z}\ln\frac{p_1}{p_2}$$

Концентрационными цепями с переносом ионов называются элементы с одинаковыми электродами и двумя разными по концентрации растворами электролитов, причем между растворами имеется непосредственная граница соприкосновения.

Обычно на границе между растворами помещают пористую диафрагму, чтобы замедлить перемешивание растворов.

На границе между растворами двух одинаковых электролитов разной концентрации возникает так называемый ***диффузионный потенциал*** φ_D.

Диффузионный потенциал возникает из-за различия в подвижности анионов и катионов при их совместной диффузии из более концентрированного раствора в менее концентрированный.



Рассмотрим концентрационный элемент с электродами ***первого рода*** (обратимые относительно катиона) и (для простоты) одно-одновалентным электролитом.

Концентрация электролита у катода больше, чем у анода. Диффузия идет справа-налево. Катионы K^+ металла M уходят с анода в раствор и "восстанавливаются" на катоде. Электродная реакция $K^+ + e^- \Leftrightarrow \mathrm{M}$ на аноде идет справа налево.

При протекании 1 фарада электричества в элементе ***на аноде*** растворится 1 г/моль, а ***на катоде*** выделится из раствора 1 г/моль катионов металла, а через границу между двумя растворами уйдет ***из левого полуэлемента*** t_+ г/моль катионов K^+ и придет t_- г/моль анионов A^- электролита. В то же время, ***из правого полуэлемента*** уйдет t_- г/моль анионов, а придет t_+ г/моль катионов электролита (t — числа переноса).

Таким образом

<u>В левом полуэлементе</u>	<u>В правом полуэлементе</u>
$+1K^+ - t_+K^+ + t_-A^-$	$-1K^+ + t_+K^+ - t_-A^-$

С учетом $t_+ + t_- = 1$ (4.55) и того факта, что диффузия идет справа налево

В левом полуэлементе	В правом полуэлементе
пришло: $t_-(K^+ + A^-)$	ушло: $-t_-(K^+ + A^-)$

Электрическая работа $W_m = zFE = 1FE = -\Delta G$ (**<u>1,1-электролит</u>**).

Изменение энергии Гиббса

$$\Delta G = \sum_i \mu_i\Delta n_i = +t_-\mu_1^+ + t_-\mu_1^- - t_-\mu_2^+ - t_-\mu_2^-$$

Следовательно

$$FE = -t_-\mu_1^+ - t_-\mu_1^- + t_-\mu_2^+ + t_-\mu_2^-$$

16. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЦЕПИ.

В концентрационных цепях электроды одинаковы по своей природе, но различаются активностями участвующих в электродных реакциях веществ. Электрическая энергия образуется за счет выравнивания концентраций веществ в элементе.

Концентрационные цепи могут быть без переноса ионов и с переносом ионов.

Концентрационные цепи без переноса ионов подразделяются на ***три группы***:

(1) элементы с одинаковыми электродами и двумя одинаковыми по природе, но разными по концентрации растворами электролитов L (разные активности $a_1 < a_2$ ионов в электролите), причем между растворами отсутствует непосредственное соприкосновение.

$$(-)\mathrm{M}\left|\mathrm{L}\right|\mathrm{MA}\left\|\mathrm{MA}\right|\mathrm{L}\left|\mathrm{M}\right.(+) \qquad a_1 < a_2$$
$$a_1 \qquad\qquad a_2$$

Например $(-)\mathrm{Zn}\left|\mathrm{ZnCl_2(aq)}\right|\mathrm{Hg_2Cl_2,Hg,Hg_2Cl_2}\left|\mathrm{ZnCl_2(aq)}\right|\mathrm{Zn}(+)$

(2) элементы с одним электролитом, но с электродами из двух сплавов (амальгам), одинаковых по природе, но разных по концентрации $a_1 > a_2$

$$(-)\mathrm{Hg,M}\left|\mathrm{M^{z+}}\right|\mathrm{M,Hg}(+) \qquad a_1 > a_2$$
$$a_1 \qquad\qquad a_2$$

Например $(-)\mathrm{Cd,Hg}\left|\mathrm{CdSO_4(aq)}\right|\mathrm{Cd,Hg}(+)$

(3) элементы с одним раствором электролита и с газовыми электродами, одинаковыми по природе, но с разным давлением газа $p_1 > p_2$ на электродах

$$(-)\mathrm{Pt,H_2}\left|\mathrm{H^+}\right|\mathrm{H_2,Pt}(+) \qquad p_1 > p_2$$
$$p_1 \qquad\qquad p_2$$

В цепи ***первой группы*** на левом электроде идет растворение металла (катионы уходят в раствор, оставляя электрод отрицательно заряженным (анод)), а на правом — выделение металла (катионы металла переходят из раствора на электрод (катод) увеличивая его положительный заряд). При этом активность a_1 возрастает (увеличивается концентрация катионов вблизи левого электрода), а a_2 уменьшается.

Электродные реакции на обоих электродах одинаковы: $\mathrm{M^{z+}} + ze^- \Leftrightarrow \mathrm{M}$

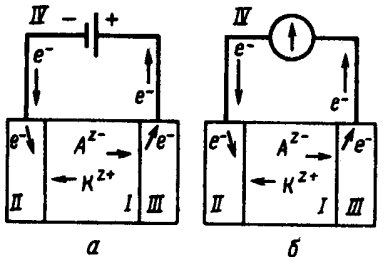
Потенциалы электродов: $E_+ = E^0_{\mathrm{M}} + \dfrac{b_0}{z}\ln a_2$ и $E_- = E^0_{\mathrm{M}} + \dfrac{b_0}{z}\ln a_1$

ЭДС цепи (1):

$$E^{(1)} = E_+ - E_- = \frac{b_0}{z}\ln\frac{a_2}{a_1}$$

Аналогичные уравнения справедливы для концентрационных ***амальгамных*** (2) цепей (более высокая активность металла в амальгаме соответствует более отрицательному потенциалу электрода, $a_1 > a_2$)

3) проводников (IV) — внешняя цепь — обеспечивающих прохождение тока между проводниками (II) и (III).



На границе раздела двух фаз ($I-II$ и $I-III$) происходит перенос электрического заряда — протекает ***электрохимическая реакция***. Такая система, а также входящий в нее проводник называется ***электродом***.

Электродом называется электрохимическая система, состоящая из веществ, обладающих различными видами проводимости и находящихся в контакте друг с другом (Кр.49).

Анодом называется электрод, на котором происходит реакция ***окисления*** (Oxidation)

Катодом называется электрод, на котором происходит реакция ***восстановления*** (Reduction).

Соответственно, в электрохимии реакции восстановления принято называть ***катодными***, окисления — ***анодными***.

При электролизе за счет внешней электрической энергии в системе возникают химические превращения (рис.а).

На границе $I-II$ электрод отдает электроны, полученные от внешнего источника тока, — идет восстановление катионов $\mathrm{K^{z+}} + ze^- \to \mathrm{K}$.

На границе $I-III$ в результате окисления анионов $\mathrm{A^{z-}} \to \mathrm{A} + ze^-$ электроны освобождаются и поступают во внешнюю цепь (IV).

В химическом источнике электрического тока — гальваническом элементе — энергия химического процесса переходит в электрическую (рис.б).

На границе $I-III$ в результате окисления анионов $\mathrm{A^{z-}} \to \mathrm{A} + ze^-$ электроны освобождаются и поступают через внешнюю цепь (IV) к границе $I-II$, на которой происходит восстановление катионов $\mathrm{K^{z+}} + ze^- \to \mathrm{K}$.

Таким образом, в обоих случаях обеспечивается протекание электрического тока в цепи.

Различают ***обратимые*** и ***необратимые*** электроды.

Обратимыми называются электроды, при перемене направления электрического тока на которых, возникают реакции, противоположные по направлению. Пример обратимого электрода — медь в растворе, содержащем $\mathrm{Cu^{2+}}$. При прохождении тока в противоположных направлениях идут реакции $\mathrm{Cu^{2+}} + 2e^- \to \mathrm{Cu}$ и $\mathrm{Cu} \to \mathrm{Cu^{2+}} + 2e^-$.

На ***необратимых*** электродах идут реакции не обратные друг другу. К необратимым электродам относится, например, медь в растворе кислоты. Перемена направления тока приводит к реакциям $2\mathrm{H^+} + 2e^- \to \mathrm{H_2}$ и $\mathrm{Cu} \to \mathrm{Cu^{2+}} + 2e^-$.

Соотношение между количеством электричества и массами прореагировавших веществ в электрохимических реакциях на электродах выражается ***законами Фарадея***.

1-й закон Фарадея. Масса вещества m, претерпевшего химическое превращение под действием электрического тока, пропорциональна количеству

протекшего электричества q

$$m = k_э q$$

где $k_э$ — электрохимический эквивалент (г/Кл) — масса прореагировавшего вещества при протекании 1 кулона электричества.

2-й закон Фарадея. При прохождении через различные электролиты одного и того же количества электричества массы различных веществ, участвующих в электродных реакция, пропорциональны их молярным массам эквивалентов ($M_{экв}$):

$$m_1 : m_2 : m_3 = M_{экв,1} : M_{экв,2} : M_{экв,3}$$

Следствие.

Для электрохимического превращения 1 моль-экв любого вещества требуется одинаковое количество электричества $F = eN_A = 96485$ Кл/моль-экв (или 26,8 А·ч/моль-экв), называемое ***постоянной Фарадея***.

Уравнение, объединяющее оба закона Фарадея:

$$m = \frac{MIt}{zF}$$

где M — молярная масса вещества, I — сила тока, t — время процесса, z — число электронов, участвующих в электрохимической реакции.

7. УДЕЛЬНАЯ И МОЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОВОДИМОСТИ.

Удельная электрическая проводимость раствора электролита æ — это электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по 1 м^2 и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Удельная электрическая проводимость æ — является величиной, обратной удельному сопротивлению ρ

$$æ = \frac{1}{\rho}$$

Поскольку для проводника сопротивлением R, длиной l и площадью S поперечного сечения $R = (\rho l)/S$, то $\rho = (RS)/l$ и удельное сопротивление измеряется в [Ом·м].

Соответственно, размерность удельной проводимости выражается обратной величиной: $æ = \frac{1}{\rho} \Rightarrow [æ] = \frac{1}{\text{Ом}\cdot\text{м}} = \frac{\text{См}}{\text{м}}$.

Молярная электрическая проводимость раствора электролита Λ численно равна электрической проводимости объема V (м^3) раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, с межэлектродным расстоянием 1 м, причем каждый электрод имеет такую площадь, чтобы в этом объеме содержался 1 моль растворенного вещества.

Для слабых электролитов изменение молярной электрической проводимости от концентрации раствора связано в основном со степенью диссоциации. Для сильных — с межионным взаимодействием.

Связь между Λ и æ

$$\Lambda = æ V_M = æ / c_M \qquad \text{или} \qquad æ = \Lambda c_M$$

где V_M — число кубометров раствора содержащего 1 г/моль электролита,

протекает реакция с участием катиона электролита (электрод первого рода), а на другом — с участием аниона электролита (электрод второго рода).

Например, в цинк–каломельной цепи $(-)\mathrm{Zn}|\mathrm{ZnCl_2}(aq)|\mathrm{Hg_2Cl_2},\mathrm{Hg}(+)$

На каломельном катоде (+) "восстанавливается" хлор (каломель растворяется образуются анионы хлора $\mathrm{Hg_2Cl_2(т)} + 2e^- \Leftrightarrow 2\mathrm{Hg(т)} + 2\mathrm{Cl^-}$). Электродный потенциал катода (электрода второго рода)

$$E_+ = E^0_{\mathrm{Cl^-}|\mathrm{Hg_2Cl_2},\mathrm{Hg}} - \frac{b_0}{2}\ln a_{\mathrm{Cl-}}$$

На цинковом аноде (–) "окисляется" цинк (катионы цинка переходят в раствор, оставляя электроны в металле $\mathrm{Zn} \to \mathrm{Zn^{2+}} + 2e^-$). Электродная реакция $\mathrm{Zn^{2+}} + 2e^- \Leftrightarrow \mathrm{Zn}$. Электродный потенциал анода (электрода первого рода)

$$E_- = E^0_{\mathrm{Zn^{2+}}|\mathrm{Zn}} + \frac{b_0}{2}\ln a_{\mathrm{Zn^{2+}}}$$

Если ввести среднюю активность ионов электролита

$$a_\pm^3 = a_{\mathrm{Zn^{2+}}} a^2_{\mathrm{Cl-}}$$

и стандартную ЭДС элемента

$$E^0 = E^0_{\mathrm{Cl^-}|\mathrm{Hg_2Cl_2},\mathrm{Hg}} - E^0_{\mathrm{Zn^{2+}}|\mathrm{Zn}}$$

то ЭДС элемента

$$E = E_+ - E_- = E^0 - 3\frac{b_0}{2}\ln a_\pm$$

(2) В цепях с одним электролитом ***второго вида*** на обоих электродах протекают реакции с участием одного и того же аниона электролита, при этом, например, один электрод — газовый, а другой — второго рода.

Например, в каломель-хлорном элементе $(-)\mathrm{Hg},\mathrm{Hg_2Cl_2}|\mathrm{KCl}(aq)|\mathrm{Cl_2},\mathrm{Pt}(+)$

на хлорном катоде (+) "восстанавливается" хлор, отнимая электроны у катода и образуя анионы $\mathrm{Cl_2} + 2e^- \to 2\mathrm{Cl^-}$. Электродный потенциал катода

$$E_+ = E^0_{\mathrm{Cl^-}|\mathrm{Cl_2}} - \frac{b_0}{1}\ln a_{\mathrm{Cl-}}$$

На каломельном аноде (–) "окисляются" анионы хлора, отдавая электроны аноду и образуя каломель (выпадает малорастворимая соль) $2\mathrm{Hg(т)} + 2\mathrm{Cl^-} \to \mathrm{Hg_2Cl_2(т)} + 2e^-$

Электродная реакция: $\mathrm{Hg_2Cl_2(т)} + 2e^- \Leftrightarrow 2\mathrm{Hg(т)} + 2\mathrm{Cl^-}$. Электродный потенциал анода

$$E_- = E^0_{\mathrm{Cl^-}|\mathrm{Hg_2Cl_2},\mathrm{Hg}} - \frac{b_0}{1}\ln a_{\mathrm{Cl-}}$$

ЭДС элемента

$$E = E_+ - E_- = E^0_{\mathrm{Cl^-}|\mathrm{Cl_2}} - E^0_{\mathrm{Cl^-}|\mathrm{Hg_2Cl_2},\mathrm{Hg}} = E^0$$

не зависит от концентрации ионов электролита KCl и равна стандартной ЭДС E^0 =1,360–0,268=1,092 В.

состояния.

Различают простые и сложные окислительно-восстановительные электроды.

В простых редокси-электродах $\mathrm{Ox,Red|Pt}$ электродная реакция состоит в изменении заряда ионов: $\mathrm{Ox} + ze^- \Leftrightarrow \mathrm{Red}$.

Электродный потенциал:

$$E_{\mathrm{Ox,Red}} = E^0_{\mathrm{Ox,Red}} + \frac{b_0}{z}\ln\frac{a_{\mathrm{Ox}}}{a_{\mathrm{Red}}}$$

где a_{Ox} и a_{Red} — активность окисленной и восстановленной формы вещества

В сложных редокси-электродах в электродных реакциях участвуют ионы H^+ и молекулы воды.

Например, на электроде: $\mathrm{MnO_4^-, Mn^{2+}, H^+|Pt}$

протекает электродная реакция: $\mathrm{MnO_4^- + 8H^+ + 5}e^- \Leftrightarrow \mathrm{4H_2O + Mn^{2+}}$

Потенциал этого электрода:

$$E_{\mathrm{MnO_4^-,Mn^{2+}}} = E^0_{\mathrm{MnO_4^-,Mn^{2+}}} + \frac{b_0}{5}\ln\frac{a_{\mathrm{MnO_4^-}}a^8_{\mathrm{H^+}}}{a_{\mathrm{Mn^{2+}}}}$$

или

$$E_{\mathrm{MnO_4^-,Mn^{2+}}} = 1{,}52 - \frac{8}{5}2{,}3b_0\,\mathrm{pH} + \frac{b_0}{5}\ln\frac{a_{\mathrm{MnO_4^-}}}{a_{\mathrm{Mn^{2+}}}}$$

Таким образом, потенциал сложного окислительно-восстановительного электрода зависит от концентрации ионов H^+ в растворе, и такой электрод может быть использован для определения pH раствора.

15. ХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ.

В зависимости от природы и свойств электродов из которых составлена электрохимическая система, различают ***химические*** и ***концентрационные*** цепи.

В химических цепях электроды отличаются друг от друга химическими свойствами. Источником электрической энергии служит химическая реакция.

В концентрационных цепях электроды одинаковы по своей природе, но различаются активностями участвующих в электродных реакциях веществ. Электрическая энергия образуется за счет выравнивания концентраций веществ в элементе.

ХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ.

Различают химические цепи ***с одним и двумя электролитами***.

Пример элемента ***с двумя электролитами*** – элемент Даниэля–Якоби:

$$(-)\mathrm{Zn|ZnSO_4}(aq)\vdots\mathrm{CuSO_4}(aq)\mathrm{|Cu}(+)$$

$$\mathrm{CuSO_4}(aq) + \mathrm{Zn} \rightarrow \mathrm{Cu} + \mathrm{ZnSO_4}(aq)$$

$$E = E^0 - \frac{b_0}{2}\ln\frac{a^1_{\mathrm{Zn^{2+}}}a^1_{\mathrm{Cu}}}{a^1_{\mathrm{Cu^{2+}}}a^1_{\mathrm{Zn}}} = E^0 - 0{,}0129\ln\frac{a_{\mathrm{Zn^{2+}}}}{a_{\mathrm{Cu^{2+}}}}$$

Химические цепи *с одним электролитом* бывают ***двух*** видов.

(1) В цепях с одним электролитом ***первого вида*** на одном электроде

c_M — концентрация электролита, выраженная в моль/м^3. $[\Lambda] = \frac{\mathrm{м}^2}{\mathrm{Ом}\cdot\mathrm{моль}}$.

На практике часто используют производные единицы:

$$[æ] = \frac{1}{\mathrm{Ом}\cdot\mathrm{см}} = \frac{\mathrm{См}}{\mathrm{см}},\ [\Lambda] = \frac{\mathrm{см}^2}{\mathrm{Ом}\cdot\mathrm{моль}} = \frac{\mathrm{См}\cdot\mathrm{см}^2}{\mathrm{моль}},\ [\mathrm{c}] = \frac{\mathrm{моль}}{\mathrm{л}} = \frac{\mathrm{моль}}{\mathrm{дм}^3} = \frac{\mathrm{моль}}{1000\mathrm{см}^3}$$

В этом случае вместо $\Lambda = æV_M$ надо использовать

$$\Lambda = æ\frac{1000}{c}$$

Молярная электропроводность с уменьшением концентрации увеличивается и в пределе $c \rightarrow 0$ стремится к некоторому ***предельному*** максимальному значению Λ_∞, которое называется ***молярной электрической проводимостью при предельном*** (бесконечном) ***разбавлении.***

Зависимость удельной электрической проводимости разбавленных растворов от температуры описывается эмпирическим уравнением

$$æ_T = æ_{298}[1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2]$$
$$\beta = 0{,}0163(\alpha - 0{,}0174)$$

где $æ_{298}$ — удельная электропроводность при 298 К, α и β — температурные коэффициенты электрической проводимости.

Коэффициенты α и β зависят от природы электролита: для сильных кислот α =0,0164, для сильных оснований α =0,0190, для солей α =0,0220.

Зависимость молярной электропроводности от температуры

$$\Lambda_T = \Lambda_{298}[1 + \alpha(T - 298)]$$

где Λ_T и Λ_{298} — молярные электрические проводимости при температуре T и 298 К, α — температурный коэффициент электрической проводимости.

8. ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ. ЗАКОН КОЛЬРАУША.

Электрическая проводимость электролита определяется ***скоростью*** движения ионов.

Пусть электрический ток проходит через раствор бинарного электролита, помещенный в стеклянную трубку с площадью поперечного сечения S м^2, расстояние между электродами l м и разность потенциалов между ними E В.

Обозначим u'_+ и u'_- — ***скорости движения*** катионов и анионов в направлении поля (м/с).

Если степень диссоциации равна α, то концентрации катионов и анионов равны αc_M.

За 1 секунду через поперечное сечение трубки катионами будет перенесено $u'_+ S\alpha c_M F$ кулонов электричества.

Анионы в обратном направлении перенесут $u'_- S\alpha c_M F$ кулонов электричества.

Сила тока — это общее количество электричества, проходящее через поперечное сечение в 1 секунду $I = \frac{Q}{t}$:

$$I = (u'_+ + u'_-)S\alpha c_M F$$

Скорости движения ионов пропорциональны напряженности поля $\frac{E}{l}$

$$u'_+ = u_+ \frac{E}{l} \qquad \text{и} \qquad u'_- = u_- \frac{E}{l}$$

где u_+ и u_- — ***абсолютные скорости ионов***, $[u_i] = \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$ — скорости движения соответствующих ионов при единичном градиенте потенциала в 1 В/м.

Подставляя u_+ и u_- в $I = (u'_+ + u'_-) S \alpha c_M F$, получим

$$I = \alpha F (u_+ + u_-) \frac{E c_M S}{l}$$

С другой стороны: $R = (\rho l)/S$, $\rho = 1/æ$, æ= Λc_M и по закону Ома

$$I = \frac{E}{R} = \frac{ES}{\rho l} = \Lambda \frac{E c_M S}{l}$$

Следовательно

$$\Lambda = \alpha F (u_+ + u_-)$$

В частности для ***сильных*** электролитов $\alpha = 1$ и

$$\Lambda = F (u_+ + u_-)$$

Произведения Fu_i ***называют подвижностями ионов*** λ_i

$$\lambda_+ = F u_+, \qquad \lambda_- = F u_-$$

Их размерность $[\lambda_i] = \frac{\text{м}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}}$ такая же как и у молярной проводимости. Подставляя (4.42) в (4.40) и (4.41), получаем

$$\Lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-)$$

и для ***сильных*** электролитов $\alpha = 1$

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$$

Для предельно разбавленного раствора α =1, поэтому

$$\Lambda_\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty$$

где λ_+^∞ и λ_-^∞ — подвижности ионов при предельном разведении.

Уравнение $\Lambda_\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty$, справедливое ***как для слабых, так и для сильных*** электролитов, называется ***законом Кольрауша***: *молярная электрическая проводимость при предельном разведении равна сумме подвижностей ионов при предельном разведении.*

Используя $\lambda_+ = F u_+$ и $\lambda_- = F u_-$,запишем другую форму записи закона Кольрауша

$$\Lambda_\infty = F (u_+^\infty + u_-^\infty)$$

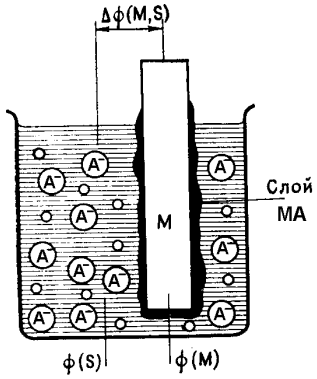
где u_+^∞ и u_-^∞ — абсолютные скорости движения ионов при предельном разведении, F — постоянная Фарадея.

$$E_{\text{M}^{z+}|\text{M,Hg}} = E^0_{\text{M}^{z+}|\text{M,Hg}} + \frac{b_0}{z} \ln \frac{a_+}{a_\text{M}}$$

где a_+ и $a_{\cdot\text{M}}$ — активности ионов металла в растворе и в амальгаме.

ЭЛЕКТРОДЫ ВТОРОГО РОДА.

Электродом второго рода называют систему, в которой металл покрыт слоем его труднорастворимого (нерастворимого) соединения (соли, оксида или гидрооксида), а в растворе находятся анионы, одноименные с анионами, содержащимися в этом труднорастворимом соединении.



Электрод второго рода записывается в виде схемы $\text{A}^{z-}|\text{MA,M}$

Электрохимическому процессу $\text{M}^{z+} + ze^- \Leftrightarrow \text{M}$ сопутствует химическая реакция, приводящая к осаждению или растворению MA: $\text{MA} \Leftrightarrow \text{M}^{z+} + \text{A}^{z-}$. Суммарная электродная реакция: $\text{MA} + ze^- \Leftrightarrow \text{M} + \text{A}^{z-}$. Считая активности $a_\text{MA} = a_\text{M} = 1$, потенциал электрода второго рода

$$E_{\text{A}^{z-}|\text{MA,M}} = E^0_{\text{A}^{z-}|\text{MA,M}} - \frac{b_0}{z} \ln a_-$$

где a_- — активность анионов в растворе.

Электроды второго рода широко применяются в электрохимических измерениях в качестве электродов сравнения, так как их потенциал ***устойчив во времени и хорошо воспроизводится***.

Примеры электродов второго рода — каломельный и хлорсеребряный электроды.

Каломельный электрод: $\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{,Hg}$ состоит из ртути, покрытой пастой, содержащей каломель (хлорид ртути Hg_2Cl_2), и соприкасающейся с раствором хлорида калия KCl.

Электродная реакция: $\frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e^- \Leftrightarrow \text{Hg} + \text{Cl}^-$

Электродный потенциал: $E_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{,Hg}} = 0{,}2678 - 0{,}0258 \ln a_{\text{Cl}^-}$ при 298 К

Хлорсеребряный электрод: $\text{Cl}^-|\text{AgCl,Ag}$ представляет собой серебряную пластинку, покрытую слоем хлорида серебра и погруженную в раствор HCl или KCl.

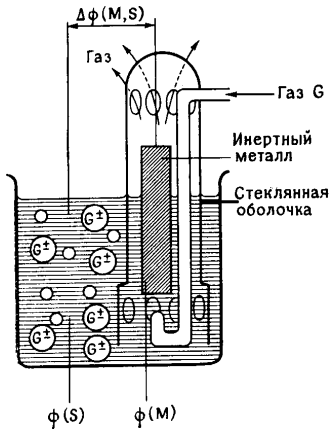
Электродная реакция: $\text{AgCl} + e^- \Leftrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$

Электродный потенциал: $E_{\text{Cl}^-|\text{AgCl,Ag}} = 0{,}2224 - 0{,}0258 \ln a_{\text{Cl}^-}$ при 298 К.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ.

Окислительно-восстановительный электрод (***редокси-электрод***) состоит из инертного металла, погруженного в раствор, содержащий вещества с различной степенью окисления Red и Ox. Металл в этих системах обменивается электронами с участниками окислительно-восстановительной реакции и принимает определенный потенциал при установлении равновесного

Газовый электрод состоит из инертного металла, контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Обычно в качестве инертного металла используют платину, электролитически покрытую платиновой чернью — осадком, обеспечивающим большую истинную поверхность электрода. Это способствует накоплению значительного количества газа за счет его адсорбции платиной и установлению равновесия между газом и его ионами в растворе.



Газовые электроды иногда относят к электродам первого рода.

Примерами газовых электродов могут служить водородный, кислородный и хлорный электроды.

Водородный электрод. $\mathrm{H^+|H_2,Pt}$

Электродная реакция: $\mathrm{H^+ + e^- \Leftrightarrow \tfrac{1}{2}H_2}$

Для газовых электродов вместо активности газа используется его парциальное давление.

Потенциал водородного элемента:

$$E_{\mathrm{H^+|H_2}} = E^0_{\mathrm{H^+|H_2}} + \frac{b_0}{1}\ln\frac{a_{\mathrm{H+}}}{\sqrt{\tilde{p}_{\mathrm{H_2}}}}$$

Поскольку стандартный потенциал водородного электрода при всех температурах считается $E^0_{\mathrm{H^+|H_2}}$=0, то при $\tilde{p}_{\mathrm{H_2}}$=1 потенциал водородного электрода определяется величиной pH раствора.

Величина pH равна отрицательному показателю степени, в которую нужно возвести 10, чтобы получить данную концентрацию ионов водорода:

$$[\mathrm{H^+}] = 10^{-\mathrm{pH}} \qquad \text{или} \qquad \mathrm{pH} = -\lg[\mathrm{H^+}] = -\lg a_{\mathrm{H+}}$$

Поскольку $\ln a_{\mathrm{H+}} = 2{,}303\lg a_{\mathrm{H+}} = -2{,}303\,\mathrm{pH}$, то (4.90) будет иметь вид

$$E_{\mathrm{H^+|H_2}} = \frac{b_0}{1}\ln\frac{a_{\mathrm{H+}}}{\sqrt{\tilde{p}_{\mathrm{H_2}}}} = b_0\left(\ln a_{\mathrm{H+}} - \frac{1}{2}\ln\tilde{p}_{\mathrm{H_2}}\right) = -b_0\,2{,}303\,\mathrm{pH} - \frac{b_0}{2}\ln\tilde{p}_{\mathrm{H_2}}$$

При T=298 К $b_0 = \dfrac{RT}{F}$=0,0258 В: $E_{\mathrm{H^+|H_2}} = = -0{,}0592\,\mathrm{pH} - 0{,}0129\ln\tilde{p}_{\mathrm{H_2}}$

При $\tilde{p}_{\mathrm{H_2}}$=1: $E_{\mathrm{H^+|H_2}} = -2{,}303 b_0\,\mathrm{pH}$

АМАЛЬГАМНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ.

Амальгамные электроды состоят из амальгамы металла $\mathrm{M,Hg}$, находящейся в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла.

Схема: $\mathrm{M^{z+}|M,Hg}$

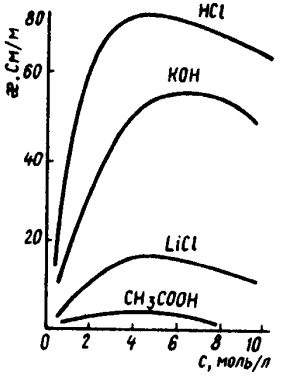
Электродная реакция: $\mathrm{M^{z+} + ze^- \Leftrightarrow M(Hg)}$

Электродный потенциал:

9. ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВОТ КОНЦЕНТРАЦИИ.

Молярная электрическая проводимость растворов электролитов зависит от: 1) степени диссоциации электролита и от 2) взаимодействия между ионами в электролите.

На кривых зависимости удельной электропроводности от концентрации обычно наблюдается ***максимум***.



С увеличением концентрации удельная электропроводность ***сначала растет***, поскольку увеличивается количество ионов в растворе.

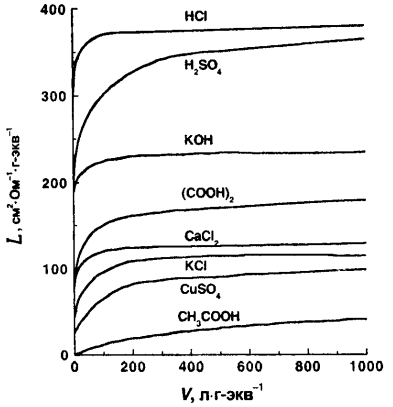
Однако при дальнейшем увеличении концентрации ***сильных*** электролитов межионное взаимодействие возрастает настолько сильно, что это приводит к снижению скорости движения ионов и уменьшению удельной электропроводности раствора.

В растворах ***слабых*** электролитов скорость движения ионов мало зависит от концентрации, однако с увеличением концентрации раствора уменьшается степень диссоциации, что также приводит к уменьшению удельной электропроводности.

Эквивалентной электропроводностью L называется электропроводность такого объема раствора, в котором содержится 1 г-экв растворенного вещества; при условии, что электроды находятся на расстоянии 1 см друг от друга, она выражается в См·см^2/г-экв. В этом случае

$$L = æV = æ/c$$

где $V = 1/c$ — разведение (или разбавление) раствора, т.е. объем, в котором содержится 1 г-экв растворенного вещества, а c — эквивалентная концентрация (нормальность) раствора. В системе СИ эквивалентная электропроводность выражается в См·м^2/кг-экв.



Эквивалентная электропроводность L растворов электролитов возрастает с ростом разбавления раствора и при бесконечном разбавлении (то есть при бесконечно малой концентрации) асимптотически приближается к предельному значению L^0, которое называется ***эквивалентной электропроводностью раствора при бесконечном разведении***. Для ***слабых*** электролитов предельное значение L^0 экспериментально достичь не удается.

Грамм-эквивалент — количество граммов химического элемента или соединения, равное эквивалентной массе, т.е. тому количеству, которое соответствует в соединениях и реакциях 1 грамм-атому водорода или 0,5 грамм-атома кислорода. Практически грамм-эквивалент элемента равен его атомной массе, деленной на валентность в данном соединении. Для кислот и

оснований грамм-эквивалент равен молекулярной массе, деленной на основность.

Химический эквивалент — массовое количество химического элемента, которое взаимодействует с 1 (точнее с 1,00797) массовой частью водорода или заменяет 1 массовую часть водорода в соединениях. Химический эквивалент численно равен отношению атомной массы элемента к его валентности в данном соединении. Грамм-эквивалент численно равен химическому эквиваленту, выраженному в граммах.

Определим ***коэффициент электрической проводимости*** как

$$f_\Lambda = \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty}$$

Тогда из $\Lambda = \alpha F(u_+ + u_-)$ и $\Lambda_\infty = F(u_+^\infty + u_-^\infty)$

$$f_\Lambda = \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty} = \frac{\Lambda}{\alpha\Lambda_\infty}$$

или

$$\Lambda = \alpha f_\Lambda \Lambda_\infty$$

В разбавленных растворах ***слабых*** электролитов электростатическое взаимодействие между ионами мало, поэтому ($u_+ + u_- \approx u_+^\infty + u_-^\infty$ и $f_\Lambda = 1$)

$$\Lambda = \alpha\Lambda_\infty \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$$

что позволяет по электрической проводимости слабого электролита определять степень его диссоциации.

НАПРИМЕР. [Кр.48] Вычислить степень и константу диссоциации муравьиной кислоты ($HCOOH$) при разведении 64 л=64·10^{-3} м^3 и температуре 298 К. Удельная электрическая проводимость раствора æ=6,75·10^{-4} См/м. Предельные молярные проводимости ионов H^+ и $HCOO^-$ равны 349,8·10^{-4} и 54,6·10^{-4} См·м^2/моль.

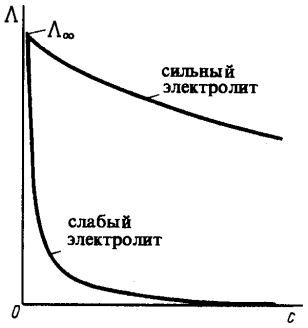
Решение. $\Lambda = æ V_M$ =64·10^{-3}·6,75·10^{-2}=43,2·10^{-4} См·м^2/моль

$$\Lambda_\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty = 349{,}8\cdot10^{-4} + 54{,}6\cdot10^{-4} = 404{,}4\cdot10^{-4}\ \text{См·м}^2/\text{моль}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = (43{,}2)/(404{,}4) = 0{,}107 \qquad K_d = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{1}{64}\,\frac{0{,}107^2}{(1-0{,}107)} = 1{,}7\cdot10^{-4}$$

В ***сильных*** электролитах $\alpha = 1$ и уравнение $\Lambda = \alpha f_\Lambda \Lambda_\infty$ будет иметь вид

$$\Lambda = f_\Lambda \Lambda_\infty$$



И в сильных и в слабых электролитах при бесконечном разведении $\alpha = 1$ и $f_{\Lambda\infty} = 1$, и молярная электропроводность равна Λ_∞.

Увеличение концентрации ***слабых*** электролитов уменьшает степень диссоциации, что снижает молярную электропроводность.

В ***сильных*** электролитах увеличение концентрации приводит к увеличению электростатического взаимодействия ионов, их скорость

В электрохимическом элементе на электроде с потенциалом, расположенным правее в электрохимическом ряду, будет протекать реакция восстановления, на другом электроде будет происходить процесс окисления.

Используя ряд стандартных электродных потенциалов можно вычислить стандартную ЭДС электрохимического элемента.

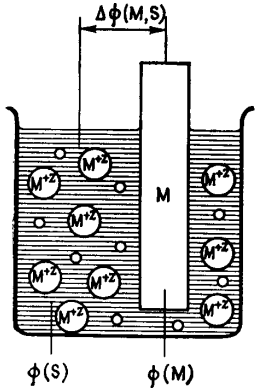
Стандартная ЭДС элемента равна стандартному электродному потенциалу правого электрода минус стандартный электродный потенциал левого электрода. Например для элемента $(-)Zn|Zn^{2+}\|Cu^{2+}|Cu(+)$ Даниэля–Якоби стандартная ЭДС равна E^0 =0,337–(–0,763)=1,100 В.

14. КЛАССИФИКАЦИЯ ОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ.

В зависимости от природы электродной реакции различают несколько типов электродов.

ЭЛЕКТРОДЫ ПЕРВОГО РОДА.

Электродом первого рода называется металл или неметалл, погруженный в раствор, содержащий его ионы.



Для металлических электродов $M^{z+}|M$, обратимых относительно катионов (например $Cu^{2+}|Cu$) уравнение электродной реакции $M^{z+} + ze^- \Leftrightarrow M$ и электродный потенциал (с учетом того, что активность данного вещества постоянна и равна единице)

$$E_{M^{z+}|M} = E^0_{M^{z+}|M} + \frac{b_0}{z}\ln a_+$$

где a_+ — активность ионов металла в растворе.

Для неметаллических электродов $A^{z-}|A$, обратимых относительно анионов (например $Se^{2-}|Se$) уравнение электродной реакции $A + ze^- \Leftrightarrow A^{z-}$ и электродный потенциал

$$E_{A^{z-}|A} = E^0_{A^{z-}|A} - \frac{b_0}{z}\ln a_-$$

где a_- — активность анионов в растворе.

Так, например, для ***медного электрода*** $Cu^{2+}|Cu$

электродная реакция $Cu^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cu$

потенциал $E_{Cu^{2+}|Cu} = 0{,}337 + 0{,}0129\ln a_{Cu^{2+}}$ при 298 К.

Для ***селенового электрода*** $Se^{2-}|Se$

электродная реакция: $Se + 2e^- \Leftrightarrow Se^{2-}$

потенциал: $E_{Se^{2-}|Se} = -0{,}92 - 0{,}0129\ln a_{Se^{2-}}$ при 298 К.

ГАЗОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ.

$$iI + jJ + ze^- = kK + lL$$

зависимость равновесного электродного потенциала от активности компонентов имеет вид

$$\psi = \psi_0 + \frac{b_0}{z}\ln\frac{a_{\rm I}^i a_{\rm J}^j}{a_{\rm K}^k a_{\rm L}^l}$$

Это же условие справедливо для ***условного*** равновесного электродного потенциала по водородной шкале

$$E = E^0 + \frac{b_0}{z}\ln\frac{a_{\rm I}^i a_{\rm J}^j}{a_{\rm K}^k a_{\rm L}^l}$$

где E^0 — ***условный стандартный*** электродный потенциал по водородной шкале.

Для определения условного равновесного электродного потенциала по водородной шкале ***составляют элемент*** из этого электрода и стандартного водородного электрода.

При этом:

(1) Стандартный водородный электрод располагают ***слева***.

Например, для определения потенциала цинкового электрода составляют электрохимическую цепь

$$\mathrm{Pt,H_2}\left|\mathrm{H^+}\right\|\mathrm{Zn^{2+}}\left|\mathrm{Zn}\right.$$

(2) Электродная реакция записывается как реакция восстановления, т.е. присоединения электронов: в данном примере на водородном (левом) электроде $\mathrm{H^+} + e^- = \frac{1}{2}\mathrm{H_2}$, на цинковом (правом) электроде $\frac{1}{2}\mathrm{Zn^{2+}} + e^- = \frac{1}{2}\mathrm{Zn}$. Общая реакция записывается как ***разность*** между реакциями на правом и левом элементах

$$\mathrm{H_2} + \mathrm{Zn^{2+}} = 2\mathrm{H^+} + \mathrm{Zn}$$

(3) Стандартный электродный потенциал считается ***положительным***, если электрод заряжен более положительно, чем стандартный водородный электрод. В этом случае электрический ток будет течь внутри элемента ***слева направо*** и ***ЭДС*** элемента будет ***положительной***.

Стандартный электродный потенциал считается ***отрицательным***, если электрод заряжен более отрицательно, чем стандартный водородный электрод. В этом случае электрический ток будет течь внутри элемента ***справа налево*** и ***ЭДС*** элемента будет ***отрицательной***.

В рассматриваемом примере $\mathrm{H_2} + \mathrm{Zn^{2+}} = 2\mathrm{H^+} + \mathrm{Zn}$ ток в элементе будет течь ***от цинкового электрода к водородному*** (справа налево) и ЭДС элемента так же, как и равный ей потенциал цинка, будет иметь отрицательный знак.

Стандартные электродные потенциалы, определенные по водородной шкале при 25 С (298 К) обычно располагают в ряд. Например

Электрод	$\mathrm{Li^+}\left\|\mathrm{Li}\right.$	$\mathrm{Zn^{2+}}\left\|\mathrm{Zn}\right.$	$\mathrm{H^+}\left\|\mathrm{H_2,Pt}\right.$	$\mathrm{Cu^{2+}}\left\|\mathrm{Cu}\right.$	$\mathrm{F^+}\left\|\mathrm{F_2,Pt}\right.$
E^0, В	–3,04	–0,763	0,00	+0,337	+2,87

Стандартный потенциал, расположенный правее в электрохимическом ряду, является более электроположительным по сравнению с потенциалом, расположенным левее.

уменьшается и коэффициент электрической проводимости f_Λ снижает молярную электропроводность $\Lambda = f_\Lambda \Lambda_\infty$.

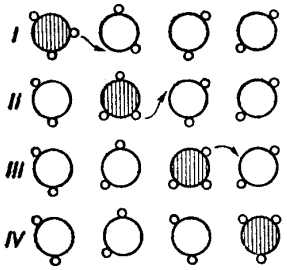
Удельная электрическая проводимость раствора сильного электролита $æ = \Lambda c_M$ (или $æ = \Lambda_\infty c f_\Lambda$) сначала растет с ростом концентрации c (в разбавленных растворах $f_\Lambda \approx f_{\Lambda\infty} = 1$). Но в более концентрированных растворах f_Λ начинает уменьшатся быстрее, чем растет c и кривая зависимости $æ(c)$ проходит через максимум.

Торможение ионов вызывается двумя эффектами:

1) ***Электрофоретический эффект*** заключается во встречном движении гидратированых анионов и катионов (движение во встречном потоке) и сила трения такого движения возрастает с концентрацией.
2) ***Релаксационный эффект*** связан с существованием ионной атмосферы вокруг иона. При движении под действием внешнего поля ион выходит из центра ионной атмосферы, сила кулоновского притяжения к которой направлена против движения, и необходимо время, чтобы ионное окружение срелаксировало при новом положении данного иона (ионная атмосфера воссоздалась). Образование и разрушение ионной атмосферы происходит с большой, но конечной скоростью, характеристикой которой служит время релаксации.

10. ПОДВИЖНОСТЬ И ЧИСЛА ПЕРЕНОСА ИОНОВ.

В растворе электролита ионы движутся беспорядочно. При наложении на раствор электрического поля беспорядочное движение ионов в основном сохраняется, но одно из направлений становится преимущественным. Направленность движения ионов можно создать при помощи электродов, опущенных в раствор. Чем выше градиент потенциала, т.е. чем больше падение напряжения на 1 м раствора электролита вдоль направления электрического поля, тем выше скорость движения иона в электрическом поле.



Абсолютные скорости ионов в водных предельно разбавленных растворах имеют характерные значения 4–8·10^{-8} м^2/(В·с), кроме ионов гидроксония $\mathrm{H_3O^+}$ и гидроксила $\mathrm{OH^-}$, скорости движения которых значительно выше ($u_{\mathrm{H_3O^+}} = 36{,}3\cdot10^{-8}$, $u_{\mathrm{OH^-}} = 20{,}5\cdot10^{-8}$ м^2/(В·с)). Это объясняется тем, что перемещение ионов $\mathrm{H_3O^+}$ и $\mathrm{OH^-}$ происходит по так называемому ***эстафетному механизму*** передачи протона вдоль цепочки молекул воды.

Таким способом осуществляется "фиктивное" движение ионов путем обмена протонами $\mathrm{H^+}$ (без перемещения кислорода вдоль цепочки). Причем эти процессы происходят с такой быстротой, что средняя продолжительность существования иона $\mathrm{H_3O^+}$ равна 10^{-11} с.

$$\mathrm{H_3O^+ + H_2O \Leftrightarrow H_2O + H_3O^+}$$
$$\mathrm{H_2O + OH^- \Leftrightarrow OH^- + H_2O}$$

Переносчиками тока в растворах электролитов служат ионы, но так как абсолютные скорости движения анионов и катионов в данном растворе

неодинаковы, то бóльшую долю тока всегда переносят более быстрые ионы.

Величину, при помощи которой можно выразить долю электричества, переносимого ионами данного вида называют ***числом переноса*** и обозначают t_+ для катионов и t_- для анионов.

Число переноса иона — это доля электричества перенесенная ионами данного вида

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-}, \qquad t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-}$$

где

$$Q_i = z_i F c_i u_i S \tau \ —$$

— количество электричества, перенесенное ионами i-го вида с зарядом z_i и абсолютной скоростью u_i через сечение площадью S за время τ; c_i — концентрация, F — число Фарадея.

С учетом электронейтральности раствора ($z_+c_+ = z_-c_-$)

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}, \qquad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

При этом очевидно

$$t_+ + t_- = 1$$

Между числами переноса и подвижностями ионов в ***сильных*** электролитах существует зависимость.

Поскольку $\lambda_+ = Fu_+$ и $\lambda_- = Fu_-$, то

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_-} = \frac{u_+}{u_-} = \frac{t_+}{t_-}$$

или

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{t_+}{t_+ + t_-} \quad \text{и} \quad \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{t_-}{t_+ + t_-}$$

С учетом $\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$ и $t_+ + t_- = 1$

$$\lambda_+ = \Lambda t_+ \quad \text{и} \quad \lambda_- = \Lambda t_-$$

С ростом температуры абсолютные скорости ионов и подвижности ионов увеличиваются, но не в одинаковой мере. Поэтому числа переноса с изменением температуры также меняются.

При этом, если, к примеру, число переноса катиона увеличивается, то согласно $t_+ + t_- = 1$ число переноса аниона уменьшается (и наоборот).

11. ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА.

Рассмотрим превращение химической энергии в электрическую на примере гальванического элемента Даниэля–Якоби.

При схематической записи электрохимических систем используют следующие обозначения:

1. ***граница между электродом и раствором*** обозначается вертикальной сплошной чертой "|"
2. ***граница между электролитами*** обозначается вертикальной пунктирной чертой ":"
3. если на границе между электролитами находится ***солевой мостик***, с

В настоящее время в качестве эталонного электрода используют ***стандартный водородный электрод*** (платиновая нить, погруженная в электролит, вдоль которой пропускается газообразный водород, $H^+|H_2, Pt$) с активностью водородных ионов в растворе равной единице и давлением водорода равном 1 атм. Его потенциал при любой температуре условно принят равным нулю.

Уравнения $E = \psi_{M_1L} + \psi_{LM_2} + \psi_{M_2M_1}$ и $E = E_2 - E_1$ — два различных способа выражения ЭДС — показывают, что ЭДС системы, являясь суммой трех гальвани-потенциалов, в то же время представляет разность двух условных электродных потенциалов.

13. РАВНОВЕСНЫЙ И СТАНДАРТНЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ.

Рассмотрим ***простейшую*** ситуацию: условие равновесия между металлом и его ионами в растворе:

$$M^{z+} + ze^- \Leftrightarrow M \qquad \text{или в общем виде:} \qquad O + ze^- \Leftrightarrow R$$

где O — окисленная форма вещества (окисление — oxidation), R — восстановленная форма вещества (восстановление — reduction).

Условие равновесия заряженной частицы (в данном случае — иона металла) в двух фазах служит равенство электрохимических потенциалов этой частицы в этих фазах

$$\overline{\mu}_O = \overline{\mu}_R \quad \text{или} \quad \mu_O + zFg_O = \mu_R + zFg_R, \quad \text{или} \quad \mu_O - \mu_R = zF\psi$$

где $\psi = g_O - g_R$ — ***равновесный электродный потенциал***, равный разности потенциалов между точками внутри металла и раствора (гальвани-потенциал), μ_O и μ_R — химические потенциалы окисленной формы вещества в растворе и восстановленной формы вещества в металле.

Равновесный электродный потенциал зависит от активности реагентов участвующих в реакции, поскольку химические потенциалы частиц O и R выражаются через активность следующим образом:

$$\mu_O = \mu_O^0 + RT\ln a_O \qquad \text{и} \qquad \mu_R = \mu_R^0 + RT\ln a_R$$

где μ_O^0 и μ_R^0 — ***стандартные химические потенциалы***, a_O и a_R — ***активности*** окисленной формы вещества (ионов металла) в растворе и восстановленной формы вещества (атомов металла) в металле.

Подставляя $\mu_O = \mu_O^0 + RT\ln a_O$ и $\mu_R = \mu_R^0 + RT\ln a_R$ в $\mu_O - \mu_R = zF\psi$, получаем

$$\psi = \frac{\mu_O^0 - \mu_R^0}{zF} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_O}{a_R} = \psi_0 + \frac{b_0}{z}\ln\frac{a_O}{a_R}$$

где

$$\psi_0 = \frac{\mu_O^0 - \mu_R^0}{zF}$$

— ***стандартный электродный потенциал*** — потенциал при активности реагентов равной единице; $b_0 = \frac{RT}{F}$.

Для электродной реакции (в общем виде) компонентов I, J, K, L со стехиометрическими коэффициентами i, j, k, l

Состояние заряженной частицы внутри фазы характеризуется ***электрохимическим потенциалом*** $\overline{\mu}_i$:

$$\overline{\mu}_i = \mu_i + zFg$$

где g — ***внутренний потенциал*** — разность потенциалов между точкой внутри фазы и бесконечно удаленной точкой в вакууме — равный работе по перенесению элементарного заряда из бесконечности в вакууме внутрь фазы.

Гальвани-потенциалом называется разность внутренних потенциалов $g^2 - g^1$ соседних фаз.

Переход заряженных частиц через границу раздела фаз сопровождается нарушением баланса электрических зарядов вблизи поверхности раздела фаз и возникновением скачка потенциала.

Рассмотрим электрохимическую систему, которая представляет собой правильно разомкнутую цепь — на обоих концах такой цепи находится один и тот же металл. Если M_1 переходит в раствор, а M_2 — выделяется из раствора, то

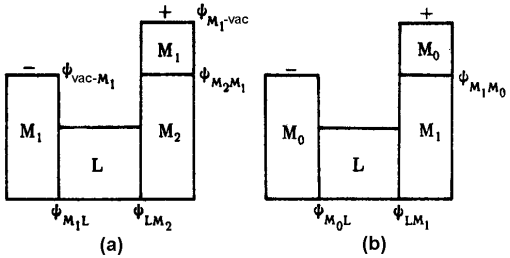
$$(-)M_1|L|M_2|M_1(+).$$

ЭДС элемента (рис. а) складывается из трех гальвани-потенциалов

$$E = \psi_{M_1L} + \psi_{LM_2} + \psi_{M_2M_1}$$

поскольку поверхностные потенциалы $\psi_{vac-M_1} = -\psi_{M_1-vac}$ компенсируют друг друга.

Поскольку гальвани-потенциалы невозможно экспериментально измерить (любое подключение измерительных приборов добавляет в систему дополнительные контакты, на которых возникнут дополнительные скачки потенциалов) а, с другой стороны, ЭДС всей электрохимической цепи может быть легко измерена, то электродный потенциал измеряют относительно потенциала некоего ***эталонного электрода*** M_0, составляя элемент из M_0 и исследуемого электрода (рис.б).



Тогда ***условные электродные потенциалы*** металлов M_1 и M_2 определяются как ЭДС двух элементов $M_0|L|M_1|M_0$ и $M_0|L|M_2|M_0$:

$$E_1 = \psi_{M_0L} + \psi_{LM_1} + \psi_{M_1M_0}$$

и

$$E_2 = \psi_{M_0L} + \psi_{LM_2} + \psi_{M_2M_0}$$

Учитывая, что $-\psi_{LM_1} = \psi_{M_1L}$ и $\psi_{M_2M_0} - \psi_{M_1M_0} = \psi_{M_2M_0} + \psi_{M_0M_1} = \psi_{M_2M_1}$, получаем для $E_2 > E_1$

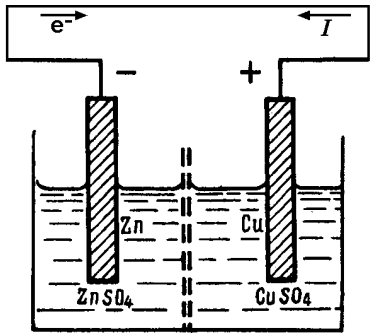
$$E_2 - E_1 = \psi_{M_1L} + \psi_{LM_2} + \psi_{M_2M_1}$$

Сравнивая с $E = \psi_{M_1L} + \psi_{LM_2} + \psi_{M_2M_1}$, находим

$$E = E_2 - E_1 \quad \text{или} \quad E = E_+ - E_-$$

где E_+ и E_- — потенциалы положительного и отрицательного электродов, соответственно.

помощью которого ***устранен*** так называемый ***диффузионный потенциал***, то границу между электролитами обозначают двумя вертикальными линиями "‖"



Элемент Даниэля–Якоби состоит из цинкового и медного электродов, опущенных соответственно в растворы сульфатов цинка и меди, разделенных пористой диафрагмой во избежание их перемешивания.

Правило записи схем электрохимических элементов.

ЭДС электрохимического элемента считается ***положительной****, если электрохимическая цепь записана так, что* ***катионы*** *при работе элемента проходят в растворе* ***от левого электрода к правому*** *и в том же направлении движутся электроны во внешней цепи.*

Схема элемента Даниэля–Якоби

$$(-)\text{Zn}|\text{ZnSO}_4(aq)\|\text{CuSO}_4(aq)|\text{Cu}(+)$$

При погружении металла в раствор ионы металла под действием сильно полярных молекул воды начинают переходить в слой воды, прилегающий к поверхности металла.

При этом приповерхностный слой металла обедняется катионами, приобретает избыточный отрицательный заряд, и между ним и катионами в растворе возникает разность потенциалов, препятствующая дальнейшему выходу катионов из металла — устанавливается равновесие.

В элементе Даниэля–Якоби цинковый электрод, обладающий более высокой способностью выделять ионы в раствор, чем медь, приобретает более высокий отрицательный заряд. Если соединить электроды металлическим проводником, то избыточные электроны будут переходить с цинковой пластинки на медную.

Это нарушает равновесие на поверхности каждого из электродов.

На цинковом электроде (***отрицательном*** полюсе элемента — ***аноде***) продолжается ***окисление*** цинка $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$.

На медном электроде (***положительном*** полюсе элемента — ***катоде***) продолжается ***восстановление*** меди $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$.

Таким образом реализуется самопроизвольно протекающий процесс, в котором цинковая пластинка растворяется, на медной выделяется металлическая медь, а во внешней цепи протекает электрический ток.

Суммарная окислительно-восстановительная реакция:

$$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$$

или в полном виде с учетом аниона электролита SO_4^{2-}

$$\text{CuSO}_4(aq) + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4(aq)$$

В гальваническом элементе процессы окисления и восстановления пространственно разделены и проходят на разных электродах.

Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию в общем виде

$$a\text{A} + b\text{B} = l\text{L} + e\text{E}$$

протекающую ***обратимо*** в электрохимическом элементе.

Согласно уравнению изотермы химической реакции энергия Гиббса этой

реакции равна

$$-\Delta G = RT\left(\ln K_a - \ln\frac{(a_L)^l (a_E)^e}{(a_A)^a (a_B)^b}\right)$$

где K_a — константа равновесия, a_L, a_E, a_A, a_B — начальные (неравновесные) активности реагентов.

С другой стороны, если при протекании химической реакции на каждом электроде выделяется или растворяется z моль-эквивалентов вещества (согласно закону Фарадея, во внешней цепи протекает zF Кл электричества), то максимальная работа, которую совершает гальванический элемент по перенесению заряда zF между электродами с разностью потенциалов E равна zFE.

Электродвижущей силой (ЭДС) ***элемента*** E называется разность потенциалов между полюсами ***обратимого*** электрохимического элемента.

Следовательно, согласно второму началу термодинамики для термодинамически обратимого процесса происходящего при постоянном давлении и температуре уменьшение энергии Гиббса равно

$$-\Delta G = W'_{\max} = zFE$$

Откуда

$$E = \frac{RT}{zF}\left(\ln K_a - \ln\frac{a_L^l a_E^e}{a_A^a a_B^b}\right)$$

Стандартной ЭДС E^0 называют ЭДС элемента, относящуюся к стандартным условиям, когда $a_A = a_B = a_L = a_E = 1$. В этом случае

$$E^0 = \frac{RT}{zF}\ln K_a = \frac{b_0}{z}\ln K_a$$

где

$$b_0 = \frac{RT}{F} = 8{,}61\cdot 10^{-4}\cdot T$$

при T =298 К b_0=0,0258 В.

Таким образом, получаем ***уравнение Нернста***

$$E = E^0 - \frac{b_0}{z}\ln\frac{a_L^l a_E^e}{a_A^a a_B^b} = E^0 - \frac{b_0}{z}\ln\prod_i (a_i)^{\nu_i}$$

Если в реакции $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} = l\mathrm{L} + e\mathrm{E}$ ***один из реагентов — твердое вещество*** (а активность чистой конденсированной фазы является постоянной величиной) то логарифм этой константы автоматически включается в величину стандартной ЭДС, определяемой опытным путем и приведенной в справочниках. Поэтому, формально, вместо активности твердого вещества в уравнение Нернста ***следует подставлять единицу***.

Так, например, для элемента Даниэля–Якоби при 298 К

$$E = E^0 - \frac{b_0}{2}\ln\frac{a^1_{\mathrm{Zn}^{2+}} a^1_{\mathrm{Cu}}}{a^1_{\mathrm{Cu}^{2+}} a^1_{\mathrm{Zn}}} = E^0 - 0{,}0129\ln\frac{a_{\mathrm{Zn}^{2+}}\cdot 1}{a_{\mathrm{Cu}^{2+}}\cdot 1}$$

Стандартная ЭДС элемента Даниэля–Якоби E^0 =1,1 В.

Если ***один из реагентов — газ***, то вместо активности следует подставлять его относительную фугитивность $\tilde{f} = f_i / f_i^0$, а в случае низких давлений — относительное парциальное давление $\tilde{p} = p_i / p_i^0$ (f_i^0 и p_i^0 — фугитивность и давление газа при стандартных условиях).

С использованием $\Delta G = -zFE$ уравнение Гиббса–Гельмгольца $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$ будет иметь вид

$$zFE = -\Delta H + zFT\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}$$

Откуда

$$T\Delta S = zFT\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T} \quad \text{или} \quad \Delta S = zF\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}$$

где $\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}$ — ***температурный коэффициент ЭДС.***

При самопроизвольном необратимом процессе $\Delta G < 0$, поэтому максимальная полезная электрическая работа $W'_{\max} = -\Delta G = -\Delta H + T\Delta S > 0$ — положительна.

1) Если $\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T} < 0$, то электрическая работа $W'_{\max} = -\Delta H + TzF\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}$ ***меньше теплового эффекта*** реакции ΔH. Гальванический элемент при изотермических условиях отдает теплоту в окружающую среду или нагревается в адиабатических условиях.
2) Если $\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T} > 0$, то электрическая работа больше ***теплового эффекта реакции***, недостаток энергии система берет из окружающей среды или охлаждается в адиабатических условиях.

Поскольку $\Delta G = -zFE$ и $\Delta S = zF\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}$, то тепловой эффект реакции связан с ЭДС электрохимического элемента и температурным коэффициентом

$$\Delta H = -zF\left(E - T\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}\right)$$

12. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ.

Чем выше химический потенциал μ_i i-го сорта частиц в данной фазе, тем сильнее тенденция к выходу этих частиц из данной фазы.

Равновесие нейтральных частиц в двух фазах (отсутствие перехода частиц из одной фазы в другую) характеризуется равенством их химических потенциалов.

Если химические потенциалы μ_i^1 и μ_i^2 частиц в двух фазах не равны, то наблюдается переход частиц из одной фазы в другую, при этом работа переноса 1 моля соответствует разности химических потенциалов $\mu_i^2 - \mu_i^1$ нейтральных частиц в двух фазах.

Если через границу раздела фаз переносятся заряженные частицы, то кроме работы на преодоление сил химического взаимодействия необходимо произвести дополнительную работу против электрических сил.