

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

**Учреждение образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»**

Кафедра химии

**Ю.А. Пролесковский, Т.В. Макаренко,
Е.В.Воробьева, С.М. Пантелеева**

**Практическое пособие по физической химии
(разделы «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА» И «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»)**

**Практическое пособие для студентов специальности
1-31 01 01-02 Биология (научно-педагогическая деятельность)**

Гомель 2011

УДК 544 (076.6)

ББК 24.5я73+24.6я73

Ф 505

Рецензенты:

А.С. Неверов, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии учреждения образования «Белорусский государственный университета транспорта»;

Н.И. Дроздова, к.х.н., доцент, заведующая кафедрой химии учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

Рекомендовано научно-методическим советом учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины» _____ 2011 г протокол № __.

А 64 Ю.А. Пролесковский, Т.В. Макаренко, Е.В.Воробьева, С.М. Пантелеева

Практическое пособие содержит краткие теоретические сведения, примеры решения расчетных задач, задачи для самостоятельного решения по двум разделам физической химии: «химическая термодинамика» и «электрохимия» / Гомель: Учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», 2011 – 47 с.

УДК 544 (076.6)

ББК 24.5я73+24.6я73

Ф 505

© Ю.А. Пролесковский, Т.В. Макаренко,
Е.В.Воробьева, С.М. Пантелеева

© УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

ВВЕДЕНИЕ

Практическое пособие подготовлено на основе базовой и учебной программ по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» для студентов дневной и заочной форм обучения специальности «Биология (научно-педагогическая деятельность)» в соответствии с современным методическим и научным содержанием курса и с учетом опыта его многолетнего преподавания. В пособии представлены краткие теоретические сведения, примеры решения расчетных задач, задачи для самостоятельного решения по двум важнейшим разделам физической химии: «Химическая термодинамика» и «Электрохимия». Учебный материал данного пособия поможет студентам биологического и заочного факультетов изучить сущность и физический смысл основных термодинамических и электрохимических законов, рассмотреть области практического применения этих законов, четче понять принципиальные возможности их применения для решения конкретных научных задач.

Для успешного решения задач по разделу «Химическая термодинамика» в настоящем пособии приведены некоторые теоретические положения: первый закон термодинамики, его формулировки, аналитическое выражение первого закона, работа расширения идеальных и реальных газов в различных обратимых и необратимых процессах, энтальпия, средняя и истинная теплоемкость и их взаимосвязь, теплота и тепловой эффект химической реакции, закон Гесса как следствие первого закона термодинамики, стандартное состояние и стандартные условия, базисные температуры. Рассмотрены второй закон термодинамики, самопроизвольные и несамопроизвольные процессы, направление самопроизвольных процессов и диссипации энергии, формулировки и математическое выражение второго закона, возможности его применения для решения отдельных физико-химических задач.

Во второй части пособия представлены основные теоретические понятия по разделу «Электрохимия»: принцип работы и устройства гальванических элементов, природа скачка потенциалов на границе раздела фаз, уравнение Нернста, ЭДС равновесной электрохимической цепи и ее связь с изменением энергии Гиббса, понятие электродного и стандартного электродного потенциалов. Приведены также классификация электродов и электрохимических цепей, краткие сведения по ионометрии и ионосективным электродам, индикаторным электродам и электродам сравнения.

Химическая термодинамика

Тема 1

Первый закон термодинамики, закон Гесса

Цель: Изучить теоретические основы первого закона термодинамики и следствий, вытекающих из него, возможности применения их для термохимических расчетов.

Первый закон термодинамики – это закон сохранения и превращения энергии в применении к химическим процессам.

Другие формулировки первого закона термодинамики гласят:

1. В любой изолированной термодинамической системе общее количество энергии постоянно. Для изолированных термодинамических систем $\delta Q = 0$ и $\delta A = 0$, тогда $dU = 0$ и $U = \text{const}$, т. е. внутренняя энергия в изолированной системе величина постоянная.

2. Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах.

3. Вечный двигатель первого рода невозможен.

Термодинамика рассматривает преимущественно две формы, в виде которых совершается превращение энергии – теплоту и работу. Поэтому первый закон термодинамики устанавливает соотношение между тепловой энергией (Q) и работой расширения (A) при изменении внутренней энергии системы ΔU для макропроцесса:

$$Q = \Delta U + A$$

и элементарного процесса

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

В термодинамике важно определить не абсолютное значение внутренней энергии (что невозможно даже для простейших систем), а изменение внутренней энергии: $\Delta U = U_2 - U_1$.

Изменение внутренней энергии определяется только начальным и конечным состоянием системы, следовательно внутренняя энергия – функция состояния, которая также удовлетворяет условию $\oint dU = 0$.

Общая работа системы состоит из двух слагаемых: работа расширения (A) и полезная работа (A'): $A_{\text{общ}} = A + A'$.

Работа расширения равна:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V, \delta A = p dV.$$

При рассмотрении тепловых эффектов химических реакций предполагают, что $A' = 0$. Тогда уравнение первого закона термодинамики имеет вид: $Q = \Delta U + p\Delta V$.

Работа и теплота измеряются в тех же единицах, что и внутренняя энергия. В системе СИ такой единицей является Джоуль (Дж). В литературе можно встретить выражение этих величин в калориях (кал) $1 \text{ кал} = 4,1840 \text{ Дж}$.

При химических превращениях происходит изменение внутренней энергии системы, обусловленное тем, что внутренняя энергия продуктов реакции отличается от внутренней энергии прореагировавших веществ. Изменение внутренней энергии происходит в химической реакции путем поглощения или выделения теплоты и совершения работы расширения. Работа обычно мала и ею можно пренебречь. Теплота реакции имеет значительную величину и во многих случаях может быть непосредственно измерена. Обычно рассматривают тепловой эффект при $V = \text{const}$, $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$, $T = \text{const}$, т.к. почти все процессы протекают при постоянном объеме (в закрытом сосуде) или при постоянном давлении (в открытых сосудах). Изобарный режим является типичным для лабораторных и промышленных процессов.

Применяя первый закон термодинамики к химическим превращениям можно представить тепловой эффект изохорных процессов формулой: $Q_V = \Delta U$. Для изобарного процесса $Q_p = \Delta U + p\Delta V$.

Разность между Q_p и Q_V соответствует работе расширения при $P = \text{const}$:

$$Q_p - Q_V = p\Delta V.$$

Пользуясь уравнением Менделеева-Клапейрона ($pV = nRT$) можно считать, что для 1 моля идеального газа $Q_p = Q_V + RT$.

А в общем случае $Q_p = Q_V + \Delta nRT$.

Пример 1.

Вычислить разность между Q_p и Q_V при температуре 25°C для реакции полного сгорания бензола с образованием оксида углерода (IV) и воды (в жидком состоянии).

Решение:

$$\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}) + \frac{15}{2} \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 6\text{CO}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$$

$$\Delta n = n_{\text{прод.}} - n_{\text{исх.в-в}} = 6 - \frac{15}{2} = 6 - 7 - \frac{1}{2} = -1\frac{1}{2} = -1,5$$

$$Q_p = Q_V - 8,314 \cdot 298 \cdot 1,5 = Q_V - 3716,36 \text{ Дж.}$$

Ответ: Q_p отличается от Q_V на 3716,36 Дж.

Основой термохимии является закон Гесса, согласно которому тепловой эффект химической реакции определяется только природой и

состоянием исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути и числа промежуточных стадий.

Этот закон рассматривают как следствие первого закона термодинамики в применении к химическим процессам. Тепловой эффект химической реакции измеряется при соблюдении следующих условий:

1. Объем или давление постоянны;
2. Не совершается никакой работы, кроме работы расширения;
3. Температуры исходных веществ и продуктов реакции одинаковы.

Для удобства сопоставления тепловых эффектов и других термодинамических функций вводится представление о стандартных условиях: $P = 1 \text{ атм}$, $T = 298,15 \text{ К}$. В справочной литературе приводятся изменения энтальпии процессов образования, сгорания, растворения при стандартных условиях – ΔH_{298}° для 1 моля вещества. Надстрочный индекс "o" характеризует стандартное давление, подстрочный – стандартную температуру.

В термохимических расчетах широко используют следующие два следствия из закона Гесса:

Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммами теплот образования продуктов реакции и исходных веществ умноженных на стехиометрические коэффициенты веществ в уравнении реакции

$$\Delta H_{298, \text{х.р.}}^{\circ} = \sum (v H_f^{\circ})_{\text{прод.р-ции}} - \sum (v H_f^{\circ})_{\text{исх.в-в}}$$

Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммами теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты веществ в уравнении реакции

$$\Delta H_{298, \text{х.р.}}^{\circ} = \sum (v H_{\text{сг.}}^{\circ})_{\text{исх.в-в}} - \sum (v H_{\text{сг.}}^{\circ})_{\text{прод.р-ции}}$$

Под теплотой образования понимают тепловой эффект образования 1 моль сложного вещества из простых веществ.

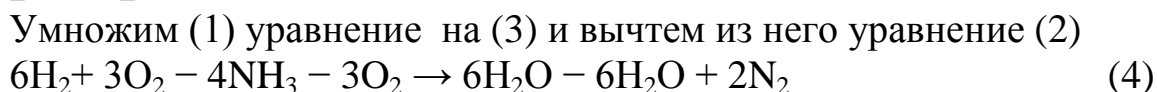
Под теплотой сгорания подразумевают тепловой эффект сгорания 1 моль вещества в токе кислорода с образованием высших оксидов, входящих в это соединение элементов.

Пример 2.

Определить тепловой эффект образования аммиака из простых веществ по тепловым эффектам реакций:



Решение:



$$\Delta H_4 = 3\Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ.$$

Делим уравнение (4) на 4



Получаем уравнение (5), тепловой эффект которого нам необходимо определить:

$$\Delta H_5 = \frac{3\Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ}{4} = \frac{3 \cdot (-571,68) - (-1530,28)}{4} = -46,19 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: $\Delta H = -46,19 \text{ кДж/моль}.$

Для необратимой химической реакции типа $A \rightarrow B$, протекающей при $V = \text{const}$, и $p = \text{const}$, уравнение Кирхгофа в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{dQ_V}{dT} = C_V^B - C_V^A = \Delta C_V; \quad \frac{dQ_p}{dT} = C_p^B - C_p^A = \Delta C_p.$$

Для практических целей последнее уравнение интегрируют и представляют в виде формулы:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT.$$

Характер изменения ΔH с температурой зависит от того, как изменяется ΔC_p . Если $\Delta C_p = 0$, тепловой эффект реакции от температуры не зависит. При $\Delta C_p = \text{const}$ предыдущее уравнение имеет вид

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1).$$

Для расчета ΔH_{T_2} – теплового эффекта при температуре T_2 – надо знать ΔH_{T_1} и иметь данные по теплоемкостям всех участников реакции в интервале температур от T_1 до T_2 . Изменение теплоемкости ΔC в результате протекания реакции равно

$$\Delta C_{P \text{ х.р.}}^\circ = \sum (\nu \Delta C_P^\circ)_{\text{конеч. пр.}} - \sum (\nu \Delta C_P^\circ)_{\text{исх. в-в}}.$$

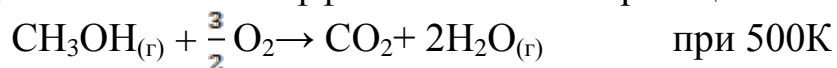
Стандартные значения теплоемкостей табулированы при $T = 298\text{K}$ и $p = 1\text{атм}$. Для точного решения уравнения Кирхгофа учитывается зависимость

$$C_p = f(T).$$

Во всех случаях интегрирования в пределах от T_1 до T_2 обычно полагают, что $T_1 = 298^\circ \text{K}$ (25°C), $\Delta H_{T_1} = \Delta H_{298}^\circ$.

Пример 3.

Определить тепловой эффект химической реакции



Теплоемкости всех веществ считать постоянными.

Вещество	CO ₂	H ₂ O _(г)	O ₂	CH ₃ OH _(г)
ΔH_{298}^0 , кДж/моль	-393,51	-241,84	0	-201,2
ΔC_p^0 , Дж/моль·К	37,13	33,56	29,36	43,9

Решение:

$$\Delta H_{298, \text{х.р.}}^0 = -393,51 + 2(-241,84) - (-201,2) = -675,99 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta C_p^0 = 37,13 + 2 \cdot 33,56 - 43,9 - \frac{3}{2} \cdot 29,36 = 16,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

$$\Delta H_{500}^0 = -675,99 \cdot 10^3 + 16,31 \cdot (500 - 298) = -672,7 \cdot 10^3 \text{ Дж} = \\ = -672,7 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: $\Delta H_{500}^0 = -672,7 \text{ кДж/моль.}$

Тема 2

Второй закон термодинамики. Изменение энтропии в различных равновесных процессах. Свободная энергия Гельмгольца и энергия Гиббса

Цель: Изучить теоретические основы второго закона термодинамики, рассмотреть сущность понятий об энтропии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса.

Первый закон термодинамики применяется при расчетах энергетического баланса систем. Однако он не определяет, в каком направлении и до какого предела будет протекать тот или иной процесс и какая наибольшая полезная работа совершается при этом. Ответы на указанные вопросы дает второй закон термодинамики.

Основными положениями первого закона термодинамики являются утверждения о постоянстве количества внутренней энергии, содержащейся в изолированной системе, об эквивалентности различных форм энергии, а также соотношения, связывающие изменения внутренней энергии системы с количеством поступившей теплоты и произведенной работы. При этом первый закон не касается характера, возможности и направления тех процессов, при которых могут или будут происходить те или иные превращения энергии.

Второй закон определяет прежде всего, какие из процессов в рассматриваемой системе при заданных температуре, давлении, концен-

трации и прочих параметрах могут протекать *самопроизвольно* (т.е. без затраты работы извне), какое количество работы может быть получено при этом, каков предел возможного самопроизвольного протекания процесса.

Второй закон термодинамики даёт возможность определить, какими должны быть внешние условия, чтобы интересующий нас процесс мог происходить в нужном направлении и в требуемой степени. Для процессов, требующих затраты энергии извне, с помощью второго закона можно оценить количество работы, необходимое для определенного процесса, и зависимость этого количества от внешних условий. Второй закон термодинамики применим лишь к системам с большим числом частиц, т.е. таким, поведение которых может быть выражено законами статистики.

Первый закон термодинамики не позволяет предсказать, будет ли данный процесс положительным или отрицательным. Например, сам переход теплоты от холодного тела к горячему не противоречит первому закону, также как и разложение CO_2 или H_2O при комнатной температуре.

На вопрос о том, пойдет ли данный процесс (химическая реакция) самопроизвольно, и какими параметрами будет характеризоваться система, когда в ней установится термодинамическое равновесие, можно получить ответ с помощью *второго закона термодинамики*. *Второй закон термодинамики* – критерий, определяющий принципиальную возможность и направление протекания процесса. Формулировки второго закона термодинамики весьма многочисленны. Второй закон термодинамики, как и первый, был сформулирован как постулат, подтвержденный опытным материалом. Второй закон был обоснован в работах Р. Клаузиуса (1850) и В. Томсона (1851).

В качестве исходного постулата можно принять следующее утверждение: *теплота не может переходить самопроизвольно от более холодного тела к более тёплому*, высказанное в несколько иной форме русским ученым М. В. Ломоносовым ещё в 1747г.

Невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу,

или

невозможно построить такую машину, все действия которой сводились бы к производству работы и соответствующему охлаждению теплового источника.

Постулат Клаузиуса: Теплота не может переходить самопроизвольно от холодного тела к горячему, т.е. невозможен процесс, единственным результатом которого был бы переход теплоты от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой.

Постулат Томсона: Теплота наиболее холодного из участвующих в процессе тел не может служить источником работы.

Вечный двигатель второго рода невозможен, т.е. нельзя построить такую машину, которая бы работала за счет теплоты окружающей среды без разности температур.

Приведенные постулаты нельзя доказать. Их справедливость подтверждается опытом и неизвестны случаи, которые противоречили бы этим постулатам.

Согласно второму закону всякая тепловая машина может производить работу только при наличии разности температур между теплоотдатчиком (T_1) и теплоприемником (T_2). Если обозначить количество теплоты, поглощенное рабочим телом от теплоотдатчика через Q_1 , а количество теплоты, отданное теплоприемнику Q_2 , то работа определяется:

$$A = Q_1 - Q_2.$$

Отношение количества произведенной работы A к количеству теплоты Q_1 называется коэффициентом полезного действия (КПД) тепловой машины.

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Для элементарного процесса когда T_1 и T_2 отличаются на бесконечно малую величину dT и работа бесконечно мала δA :

$$\frac{\delta A}{Q} = \frac{dT}{T}.$$

Оба уравнения являются математическим выражением второго начала термодинамики.

Понятие об энтропии как термодинамической функции было введено Р. Клаузиусом в 1850 г. На практике обычно рассчитывают не абсолютное значение энтропии, а разность ΔS при различных состояниях системы. Изменение энтропии выражается в Дж/мольК (кал/мольК) или в энтропийных единицах (э.е.)

$$\Delta S = \frac{Q}{T}.$$

Изменение энтропии определяется энтропией конечного и исходного состояний системы и не зависит от пути перехода, значит *энтропия-функция состояния*. Для обратимого изотермического элементарного процесса изменение энтропии равно:

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

Значения энтропии S при стандартных условиях содержатся в справочной литературе.

Рассмотрим изменение энтропии в некоторых часто встречающихся случаях:

1. *Энтропия фазового перехода (плавление, испарение и др.).*

Поскольку $T = \text{const}$, то

$$\Delta S_{\text{фп}} = \frac{\Delta Q_{\text{фп}}}{T}.$$

Плавление и испарение переводят систему из состояния с большим порядком расположения частиц в состояние с меньшим порядком $S_{\text{испар.}} > S_{\text{плав.}}$.

Пример 1.

Вычислить изменение энтропии при плавлении и испарении этилена, если $t_{\text{пл}} = 103,9\text{K}$, $\Delta Q_{\text{пл}} = 3363\text{Дж/моль}$, $t_{\text{кип}} = 169,4\text{K}$, $\Delta Q_{\text{исп}} = 13595,4\text{Дж/моль}$.

Решение:

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{3363}{103,9} = 32,37 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}.$$

$$\Delta S_{\text{исп}} = \frac{13595,4}{169,4} = 80,26 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}.$$

Ответ: $\Delta S_{\text{пл}} = 32,37 \text{ Дж/моль K}$; $\Delta S_{\text{исп}} = 80,26 \text{ Дж/моль K}$.

2. Энтропия сжатия-расширения n молей идеального газа ($T = \text{const}$)

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_1}{V_2} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = 2,303nR \lg \frac{V_2}{V_1} = 2,303nR \lg \frac{P_1}{P_2}.$$

Пример 2.

При охлаждении 12 л кислорода давление повысилось от 10^5 до 6×10^6 кПа. Рассчитать изменение энтропии процесса, считая кислород идеальным газом.

Решение:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{12}{22,4} = 0,54 \text{ моль}.$$

$$\Delta S = 2,303 \cdot 0,54 \cdot 8,314 \cdot \lg \frac{10^5}{6 \cdot 10^6} = 10,34 \lg \frac{1}{60} = -18,40 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}.$$

Ответ: $\Delta S = -18,40 \text{ Дж/моль K}$.

3. Энтропия изобарного процесса

При $p = \text{const}$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} \cdot dT.$$

Если в данном температурном интервале $C_p = \text{const}$, то

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,303 \cdot nC_p \lg \frac{T_2}{T_1}.$$

Пример 3.

Определить изменение энтропии при нагревании 30 г ледяной уксусной кислоты от 20°C до 60°C, $C_p = 2,194$ Дж/моль·К.

Решение:

$$n = \frac{30}{60} = 0,5 \text{ моль.}$$

$$\Delta S = 2,303 \cdot 0,5 \cdot 2,194 \lg \frac{333}{293} = 2,53 \cdot \lg 1,136 = 0,139 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

Ответ: $\Delta S = 0,139$ Дж/моль·К.

4. Энтропия изохорного процесса.

При $V = \text{const}$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = 2,303 \cdot n C_V \lg \frac{T_2}{T_1}.$$

5. Если в системе, состоящей из идеального газа изменяется одновременно несколько параметров, то

$$\Delta S = n C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = 2,303 n C_V \lg \frac{T_2}{T_1} + 2,303 n R \lg \frac{V_2}{V_1}.$$

Применяя уравнение состояния идеального газа и учитывая, что $C_p - C_V = R$ (для газов) получим также

$$\Delta S = 2,303 n C_V \lg \frac{T_2}{T_1} + 2,303 n R \lg \frac{P_1}{P_2}.$$

$$\Delta S = 2,303 n C_V \lg \frac{P_2}{P_1} + 2,303 n C_p \lg \frac{V_2}{V_1}.$$

$$\Delta S = 2,303 n C_p \lg \frac{T_2}{T_1} - 2,303 n R \lg \frac{P_2}{P_1}.$$

Пример 4.

Вычислить изменение энтропии при охлаждении 12 г. кислорода от 290 до 233 К и одновременном повышении давления от $1,01 \cdot 10^5$ до $60,6 \cdot 10^5$ Па, если $C_p = 32,9$ Дж/моль·К

Решение:

$$n = \frac{12}{32} = 0,375 \text{ моль.}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= 2,303 \cdot 0,375 \cdot 32,9 \cdot \lg \frac{290}{233} = 2,303 \cdot 0,375 \cdot 8,314 \cdot \lg \frac{60,6 \cdot 10^5}{1,01 \cdot 10^5} = \\ &= 2,70 - 5,59 = -2,89 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta S = -2,89$ Дж/моль·К.

6. Энтропия смешения идеальных газов.

Пусть смешивание идет при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$,

V_1 – объем одного газа,

V_2 – объем другого газа.

Энтропия каждого из газов меняется так:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

Полное изменение энтропии:

$$\Delta S_{\text{общ.}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2,303 n_1 R \lg \frac{V_1 + V_2}{V_1} + 2,303 n_2 R \lg \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

Из суммарного уравнения видно, что:

1. Энтропия смешения не зависит от температуры.
2. Смешение газов сопровождается ростом энтропии, т.е. смешение газов в изолированной системе является самопроизвольным процессом.

Пример 5.

Рассчитать энтропию смешения 1,5 моль аргона с 2,6 моль азота при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Аргон занимает объем 3 л, азот – 5 л.

Решение:

$$\Delta S = 2,303 \cdot 1,5 \cdot 8,314 \lg \frac{3+5}{3} + 2,303 \cdot 2,6 \cdot 8,314 \lg \frac{3+5}{5} = 22,39 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

Ответ: $\Delta S = 22,39 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$

7. Изменение энтропии в результате проведения химических реакций можно рассчитать, зная абсолютные значения энтропии всех участвующих в реакции веществ.

$$\Delta S_{\text{х.р.}} = \sum (v S_{298}^0)_{\text{прод.р-ции}} - \sum (v S_{298}^0)_{\text{исх.в-в}}$$

Пример 6.

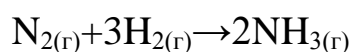
Вычислить изменение энтропии образования аммиака при стандартных условиях.

$$\Delta S_{N_2}^0 = 193 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

$$\Delta S_{H_2}^0 = 131 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

$$\Delta S_{NH_3}^0 = 193 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

Решение:



$$\Delta S = 2 \cdot 193 - (192 + 3 \cdot 131) = -199 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

Ответ: $\Delta S = -199 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$

Пример 7.

Определить изменение энтропии при переходе 2,7 кг воды, взятой при $p_1 = 1,01 \cdot 10^5$ Па и $T_1 = 298$ К в пар при $p_2 = 0,51 \cdot 10^5$ Па и $T_2 = 373$ К, если $C_p \approx C_v = 4,19 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ если $Q_{\text{исп}} = 2260 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$. Считать пар идеальным газом.

Решение:

$$\Delta S = m C_p \cdot 2,303 \lg \frac{T_2}{T_1}$$

где m – масса воды, кг;

Мы используем не n (количество молей), а m – массу в уравнении, т. к.

C_p , C_v и ΔQ имеют размерность $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ и Дж/кг.

$$\Delta S_1 = 2,7 \cdot 2,303 \cdot 4,19 \cdot 10^3 \lg \frac{373}{273} = 3,525 \cdot 10^3 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta H = \Delta Q_{\text{исп}} \cdot m = 2,7 \cdot 2260 \cdot 10^3 = 6104,6 \text{ Дж.}$$

$$\Delta S_2 = \frac{6104,6}{373} = 16,366 \cdot 10^3 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta S = nR \cdot 2,303 \lg \frac{p_1}{p_2},$$

т.к. при расчете ΔS_3 мы имеем дело с газом, то вместо массы m используем n -количество молей.

$$n = \frac{2,7 \cdot 10^3}{18} = 0,15 \cdot 10^3 \text{ моль.}$$

$$\Delta S_3 = 0,15 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 2,303 \lg \frac{1,01 \cdot 10^5}{0,51 \cdot 10^5} = 0,865 \cdot 10^3 \text{ Дж/К.}$$

$$\Delta S_{\text{общ}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S_{\text{общ}} = 3,525 \cdot 10^3 + 16,366 \cdot 10^3 + 0,865 \cdot 10^3 = 20,756 \cdot 10^3 \text{ Дж/К.}$$

Ответ: $\Delta S_{\text{общ}} = 20,756 \cdot 10^3 \text{ Дж/К.}$

Свободная энергия Гельмгольца и энергия Гиббса Исследуя природу внутренней энергии, Гельмгольц (1882) пришел к выводу, что она неоднородна. Одна часть (свободная энергия) способна к превращениям и производству полезной работы, другая (связанная энергия) теряется в виде теплоты в окружающую среду. Свободную энергию (F) именуют также функцией или энергией Гельмгольца, изохорно-изотермическим или изохорным потенциалом. Тогда внутреннюю энергию системы можно представить как сумму свободной и связанной энергии:

$$U = F + TS.$$

Энергия Гельмгольца $F = U - TS$, $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$.

Различие энтропии продуктов реакции и исходных веществ может быть единственным фактором, определяющим возможность протекания реакции. В этом случае необходимо учитывать изменение энтальпии, происходящее в результате протекания процесса. Эти две величины связаны соотношением: $G = H - TS$.

Из последнего уравнения следует, что при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔG – функция или свободная энергия Гиббса (1875), ее называют также *свободная энтальпия*, изобарно-изотермический или изобарный потенциал. Это одна из наиболее важных и часто употребляемых на практике термодинамических функций. Она также определяется:

$$\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta F + p\Delta V$$

и по физическому смыслу отвечает той доле энергии системы, которая может переходить в полезную работу (для химических реакций в химическую работу). Если работа расширения $A = p\Delta V$ не учитывается, тогда $\Delta G = \Delta F$.

Все самопроизвольные физические и химические превращения идут в направлении уменьшения энергии Гиббса. При самопроизвольных превращениях $\Delta G < 0$. Следовательно, превращению сопутствует уменьшение энтальпии ($\Delta H < 0$) и увеличение энтропии ($\Delta S > 0$). Химические реакции, для которых $\Delta G < 0$ протекают самопроизвольно в направлении превращения исходных реагентов в конечные продукты реакции, а реакции в обратном направлении практически невозможны. Для системы, находящейся в состоянии равновесия – изменение энергии Гиббса равно нулю $\Delta G = 0$.

Функции ΔF и ΔG являются функциями состояния и поэтому не зависят от пути протекания процесса, а определяются только начальным и конечным состоянием системы

$$\Delta G_{\text{х.р.}} = \sum(vG_{298}^0)_{\text{прод.р-ции}} - \sum(vG_{298}^0)_{\text{исх.в-в}}$$

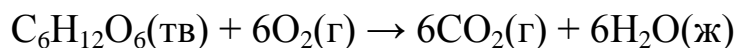
$$\Delta F = F_2 - F_1, \quad \Delta G = G_2 - G_1.$$

$$\oint dF = 0, \quad \oint dG = 0.$$

Значения ΔG_{298}^0 (при стандартных условиях $p = 1 \text{ атм}$ и $T = 298 \text{ К}$) табулированы и содержатся в справочной литературе.

Пример 8.

Вычислить изменение энергии Гиббса для реакции окисления глюкозы по уравнению



Решение:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{хр}}^0 &= 6\Delta H_{\text{CO}_2}^0 + 6\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta H_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^0 - 6\Delta H_{\text{O}_2}^0 = \\ &= 6 \cdot (-393,5) + 6 \cdot (-285,8) - (-1274,5) = -2801,7 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{хр}}^0 &= 6\Delta S_{\text{CO}_2}^0 + 6\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta S_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^0 - 6\Delta S_{\text{O}_2}^0 = \\ &= 6 \cdot 213,6 + 6 \cdot 69,9 - 212,1 - 6 \cdot 205 = 259,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \cdot \text{К} = 0,2593 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{хр}}^0 = \Delta H_{\text{хр}}^0 - T\Delta S_{\text{хр}}^0 = -2801,7 - 298 \cdot 0,2593 = -2879 \text{ кДж/моль.}$$

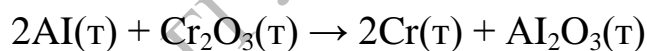
Ответ: $\Delta G_{\text{хр}}^0 = -2879 \text{ кДж/моль.}$

Большое отрицательное значение $\Delta G_{\text{хр}}$ показывает, что окисление глюкозы – процесс самопроизвольный. Тогда как же она сохраняется на воздухе в течение длительного времени без признаков химических изменений? В этом проявляется ограниченность химической термодинамики, которая позволяет лишь получать сведения о возможном направлении реакции, но ничего не говорит относительно ее скорости.

Пример 9.

Вычислить изменение энергии Гиббса для реакции восстановления оксида хрома(III) алюминием.

Решение:



$$\Delta G_{\text{Cr}}^0 = 0.$$

$$\Delta G_{\text{Al}}^0 = 0.$$

$$\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 = -1576 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^0 = -1046,8 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta G_{\text{хр}}^0 = \Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 + 2\Delta G_{\text{Cr}}^0 - (2\Delta G_{\text{Al}}^0 + \Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^0) = -1576,4 - 1046,8 = -529,6 \text{ кДж/моль}$$

Ответ: $\Delta G_{\text{хр}}^0 = -529,6 \text{ кДж/моль.}$

Изменение энергии Гиббса при нагревании (охлаждении) вещества от T_1 до T_2 при постоянном давлении или объеме выражается в форме уравнения:

$$\Delta G_{T_2} - \Delta G_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} -\Delta S dT.$$

В небольшом интервале температур при $C_p = \text{const}$

$$\Delta G = \Delta G_2 - \Delta G_1 = (C_p - S_{T_1}) \cdot (T_2 - T_1) - C_p \cdot T_2 \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

При сжатии или расширении, когда $T = \text{const}$ для идеальных газов

$$\Delta G = \Delta G_2 - \Delta G_1 = RT \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

Пример 10.

Вычислить изменение энергии Гиббса для 1 моля аммиака в процессе изобарического нагревания от $T_1 = 300\text{К}$ до $T_2 = 400\text{К}$, если $C_p = \text{const}$;

$$C_{p_{NH_3}}^0 = 35,65 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

$$S_{NH_3}^0 = 192,5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Решение:

$$\begin{aligned} \Delta G &= (C_p - S_{298}^0) \cdot (400 - 300) - C_p \cdot 400 \cdot 2,303 \lg \frac{400}{300} = \\ &= (35,65 - 192,5) \cdot (400 - 300) - 35,65 \cdot 400 \cdot 2,303 \lg \frac{400}{300}; \\ \Delta G &= -19,79 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta G = -19,79 \text{ кДж/моль}$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Привести формулировку следствия закона Гесса, определяющего тепловые эффекты реакций через теплоты сгорания. Записать уравнение реакции, отвечающее образованию глюкозы $C_6H_{12}O_6$. Исходя из $\Delta H_{f,298}^0$ веществ рассчитать ΔH х.р. Найти соотношение ΔU и ΔH процессов.

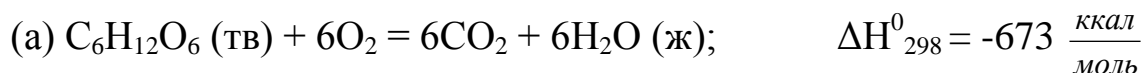
2. Теплоты сгорания аморфного углерода, графита и алмаза соответственно равны $-409,2$; $-394,6$ и $-395,3$ кДж/моль. Рассчитать теплоту аллотропного превращения а) аморфного углерода в графит, б) аморфного углерода в алмаз, в) графита в алмаз.

3. Определить, сколько теплоты нужно затратить на разложение 5 кг Na_2CO_3 по уравнению $Na_2CO_3 = Na_2O + CO_2$; на основании следующих данных:



4. Вычислить при 25^0C ΔH реакции $[Fe_2O_3] + 2 [Al] \rightarrow [Al_2O_3] + 2[Fe]$ исходя из теплот образования и сгорания. Сопоставить, сделать вывод. Пересчитать ΔH реакции для 800К , используя средние теплоёмкости.

5. Мальтоза может быть гидролизована на 2 молекулы глюкозы по уравнению: $C_{12}H_{22}O_{11} (\text{тв}) + H_2O = 2C_6H_{12}O_6 (\text{тв})$. Вычислить теплоту реакции при $p = \text{const}$, если





$\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$.

Каким будет тепловой эффект реакции гидролиза мальтозы, если процесс проводить при $V = \text{const}$.

6. Тепловой эффект сгорания нафталина до диоксида углерода и воды (ж) при постоянном объеме и 18°C равен 5162 кДж/моль . Определить тепловой эффект сгорания нафталина при постоянном давлении и той же температуре.

7. Определить тепловой эффект химической реакции: $C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O (ж)$, исходя из следующих термодинамических данных:



8. При 80°C бензол превращается в пар. Вычислить изменение энтропии при нагревании бензола от 0°C до 100°C , если $\Delta H_{\text{исп.}} = 34,3 \text{ кДж/моль}$.

9. Каким будет изменение энергии Гиббса для реакции:



при 298 и 800K , если константы равновесия K_p ($K_p = K_c$) при этих температурах соответственно равны $7,41 \cdot 10^{-15}$ и $5,66 \cdot 10^{-6}$?

10. Каким будет изменение энергии Гиббса для реакции $1/2N_2 (г) + 1/2O_2 (г) = NO (г)$ при 298 и 800 K , если константа равновесия K_p (здесь $K_p = K_c$) при этих температурах соответственно равны $7,41 \cdot 10^{-15}$ и $5,66 \cdot 10^{-6}$?

11. Найти изменение энтропии расширения 2 молей H_2 , которые при давлении в 2 атм, занимают объем 30 л, до объема 100 л и давления 1 атм., $C_p = 7 \text{ кал/моль} \cdot \text{K}$.

12. При $T = 823\text{K}$ и $p = 1 \text{ атм}$ из 1 моль CO и 1 моль Cl_2 к моменту достижения равновесия образуется $0,2$ моль $COCl_2$. Определить K_p и K_c реакции $CO + Cl_2 = COCl_2$.

13. Найти изменение энтропии при переходе 3 молей O_2 от объема $33,6$ л под давлением 2 атм к объему $67,2$ л под давлением 1 атм ($C_p = 7,02 \text{ кал/моль} \cdot \text{K}$).

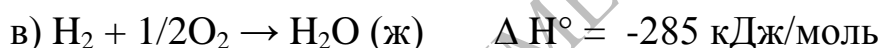
14. Найти тепловой эффект гидратации ацетиленов $C_2H_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO$, исходя из значений $\Delta H^0_{\text{сгор.}}$ веществ при 298K . Пересчитать ΔH на температуру 50°C , используя средние теплоемкости.

15. В основе получения азотной кислоты лежит реакция каталитического окисления аммиака $4(\text{NH}_3) + 5(\text{O}_2) \rightarrow 4(\text{NO}) + 6(\text{H}_2\text{O})$. Через ΔH°_f 298 соединений рассчитать ΔH реакции при 25 и 400°C, используя средние теплоёмкости. Процесс экзо – или эндотермичен?

16. Найти изменение энтропии расширения 2 моль H_2 , которые при $p = 2$ атм. занимают объем 30л до объема 100л и давления 1 атм ($C_p = 7$ кал/моль·К).

17. Вычислить тепловой эффект ΔH°_{298} через $\Delta H_{\text{сгор.}}$ при 25°C реакции, протекающей, в доменной печи: $\text{C}_{\text{графит}} + (\text{CO}_2) - 2(\text{CO})$. Тепловые эффекты процесса изохорного и изобарного режимов равны? Дать аргументированный ответ. Пересчитать тепловой эффект на температуру 1000К, считая для реакции $\Delta C_p^0 = \text{const}$. Процесс экзо- или эндотермичен?

18. Определить тепловой эффект химической реакции: $2\text{PH}_3 + 4\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (ж), используя следующие термохимические уравнения:



19. Мольная теплоемкость оксида углерода (II) при $p = \text{const}$ равна

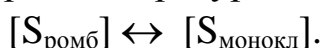
29,15 Дж/моль·К. До какой температуры нагрелся газ, взятый при 273 К, если при его изобарном расширении энтропия возросла на 8 Дж/моль·К?

20. Найти при стандартных условиях при 25°C ΔH реакции: $[\text{P}_4\text{O}_6] + (\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 4(\text{H}_3\text{PO}_4)$, исходя из ΔH°_{298} образования соединений. Процесс экзо- или эндотермичен? Рассчитать значение теплового эффекта при 75°C, считая, что для реакции $\Delta C_{p,298}^0 = \text{const}$.

21. Вычислить теплоту образования бензола $6\text{C} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$, если теплоты сгорания водорода, углерода и бензола соответственно равны (кДж/ моль) 285; 394; 3282,4 (вода образуется в жидком состоянии).

22. Найти изменение энтропии при изотермическом ($T = 353\text{K}$) сжатии паров бензола от $P_1 = 40,5$ кПа до $P_2 = 101,3$ кПа с последующим конденсацией и охлаждением жидкого бензола до $T = 333$ К, если $H_{\text{пар}} = 30,9$ кДж/моль·К и $C_p = 1,8$ Дж/г·К.

23. Используя термодинамические данные, сделать заключение: какая из двух модификаций серы, ромбическая или моноклинная, стабильна при температуре 25°C и давлении 1 атм:



Определить приближённую температуру равновесия обеих модификаций, считая $\Delta H_{298}^0 \approx \Delta H_{\uparrow}^0$ и $\Delta S_{298}^0 \approx \Delta S_{\uparrow}^0$.

24. Тепловой эффект реакции $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ при 298 К ($p = \text{const}$) равен 114,298 кДж. Теплота образования пара при тех же условиях равна 241,596 кДж/моль. Определить теплоту образования HCl при $p = \text{const}$ и $T = 423$ К, если средние удельные теплоёмкости равны: $C_p = 14,5$; $C_p = 0,489$; $C_p = 0,797$ Дж/г·К.

25. Один моль идеального газа при 300 К изотермически и обратимо расширяется от $10,1 \times 10^2$ кПа до $1,01 \times 10^2$ кПа, преодолевая постепенно уменьшающееся внешнее давление. Объём при этом увеличивается от 2,5 до 25 л. Рассчитать изменение энтропии газа.

26. Окислительный пиролиз-метана протекает по уравнению
$$11\text{CH}_4 + 7\text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_2 + 14\text{H}_2 + \text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}$$

Вычислить стандартную теплоту этой реакции (в газовой фазе) по табличным данным.

27. Определить, сколько теплоты нужно затратить на разложение 5 кг Na_2CO_3 по уравнению $\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$; на основании следующих данных:

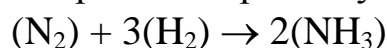


28. Найти изменение энтропии при переходе 3 молей O_2 от объёма 33,6 л под давлением 2 атм к объёму 67,2 л под давлением 1 атм ($C_p = 7,02$ кал/моль·К).

29. 1 моль идеального газа при 300 К изотермически и обратимо расширяется от $10,1 \cdot 10^2$ кПа до $1,01 \cdot 10^2$ кПа, преодолевая постепенно уменьшающееся внешнее давление. Объём при этом увеличивается от 2,5 до 25 л. Рассчитать изменение энтропии газа.

30. Определить константу равновесия получения хлороводорода по реакции: $(\text{H}_2) + (\text{Cl}_2) = 2(\text{HCl})$ при 298К, если стандартный тепловой эффект реакции равен $92,34 \cdot 10^3$ Дж/моль, а изменение энтропии при условии, что парциальные давления реагирующих веществ равны $1,013 \cdot 10^5$ Па, составляет 20,05 Дж/моль·К.

31. Исходя из значения стандартной функции Гиббса, оценить возможность синтеза аммиака при стандартных условиях при 25°C



Рассчитать константу равновесия при 25°C и 450°C. При расчёте предположить, что $\Delta H_{298}^0 \approx \Delta H_T^0$ и $\Delta S_{298}^0 \approx \Delta S_T^0$.

32. Мольная теплоёмкость оксида углерода (II) при $p = \text{const}$ равна 29,15 Дж/моль·К. До какой температуры нагрелся газ, взятый при 273К, если при его изобарном расширении энтропия возросла на 8 Дж/моль·К?

Электрохимия

Тема 3

Гальванические элементы и электродвижущие силы

Цель: Изучить теоретические основы раздела электрохимии «Гальванические элементы и электродвижущие силы», рассмотреть уравнение Нернста для ЭДС и электродных потенциалов, классификацию электрохимических цепей.

При протекании самопроизвольной химической реакции

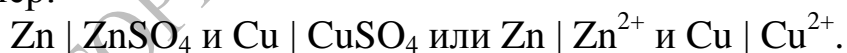


химическая энергия процесса превращается в тепловую (тепловой эффект ΔH). Для превращения химической энергии в электрическую необходимо:

а) разделить процессы окисления и восстановления химической реакции;

б) создать условия, при которых отсутствие контакта между реагирующими веществами не прекращало бы химическую реакцию (эти условия успешно реализуются в гальванических элементах (ГЭ)).

Простейший гальванический элемент состоит из двух полуэлементов, например:



Электродные процессы как в гальванических элементах, так и при электролизе всегда связаны с изменением заряда атомов (ионов) или атомных групп, т.е. представляют собой окислительно-восстановительные реакции (ОВР). Для получения электрического тока необходимо провести ОВР в такой форме, чтобы процессы окисления и восстановления происходили бы отдельно (на разных электродах) и в результате этого электроды переводились бы в такие состояния, при которых электрические потенциалы их были различными.

Рассмотрим систему, в которой не один, а два каких-нибудь металла, например Zn и Cu, в виде пластинок опущены в растворы своих хорошо растворимых солей, разделённые полупроницаемой перегородкой (диафрагмой).

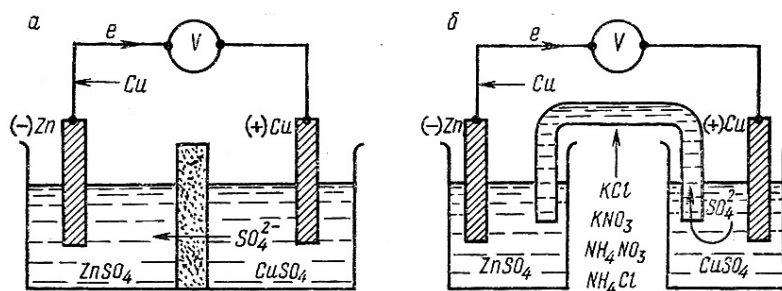


Рисунок 1 – Схема медно-цинкового гальванического элемента:
 а) с пористой диафрагмой; б) с соляным мостиком.

Каждый из металлов может выделить при этом в раствор то количество ионов, которое отвечает равновесию его с раствором. Однако отвечающие такому равновесию потенциалы этих металлов неодинаковы. Цинк обладает более высокой способностью выделять ионы в раствор, чем медь, и поэтому приобретает более высокий отрицательный заряд. Если пластинки соединить проводником, то разница величины потенциалов пластинок и образование контактной разности потенциалов металлов Zn/Cu приводит к переходу соответствующего числа электронов с цинковой пластинки на медную. Это нарушает равновесие двойного электрического слоя на обеих пластинках, и с цинковой пластинки выделится вновь некоторое число ионов Zn^{2+} в раствор, а на медной пластинке разрядится соответствующее число ионов Cu^{2+} . Таким образом, снова возникает разность в зарядах пластинок, вызывающая переход электронов с цинковой пластинки на медную и дальнейшее течение описанных переходов ионов. В результате возникает самопроизвольно протекающий процесс, при котором цинковая пластинка постепенно растворяется, а на медной разряжаются ионы Cu^{2+} и выделяется металлическая медь. Переход электронов по проволоке от цинковой пластинки к медной даёт электрический ток.

Гальваническим элементом называется любое устройство, дающее возможность получать электрический ток за счёт проведения той или иной химической реакции. Наибольшая разность потенциалов данного элемента называется его электродвижущей силой и обозначается сокращенно ЭДС.

Гальванической цепью называют последовательную совокупность всех скачков потенциала на различных поверхностях раздела, отвечающих данному гальваническому элементу.

Первые гальванические элементы были предложены ещё в середине XIX века, простейший из них элемент Якоби-Даниэля.

В основе всякой гальванической цепи лежит ОВР, проводимая так, что на одном из электродов (отрицательном) происходит окисление (в

элементе Якоби-Даниэля – растворение Zn), а на другом (положительном) – восстановление (в элементе Якоби-Даниэля – выделение меди).



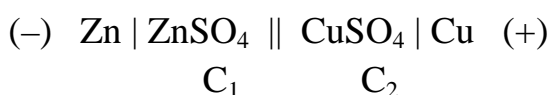
Электрохимические реакции вызывают направленное перемещение электронов в проводнике, т.е. в гальваническом элементе химическая энергия превращается в электрическую, которую можно использовать для полезной работы. Измеряемая при этом разность потенциалов между элементами называется ЭДС (электродвижущей силой) гальванического элемента.

Так, в основе работы элемента Якоби-Даниэля лежит химическая реакция



ЭДС всякого работающего элемента является величиной существенно положительной. ЭДС гальванического элемента, т.е. наибольшая разность потенциалов между электродами его равна алгебраической сумме отдельных разностей (скачков) потенциала, существующих на поверхностях раздела между различными фазами, образующими данный элемент.

Гальваническая цепь записываем следующим образом:



Обычно принято записывать цепи так, чтобы отрицательный электрод располагался слева, а положительный – справа.

Причина возникновения скачков потенциалов – переход заряженных частиц (электронов, ионов) из одной фазы в другую.

Диффузионный потенциал $\Psi_{\text{диф}}$ – возникает на границе раздела растворов электролитов, различающихся природой или концентрацией. В элементе Якоби-Даниэля происходит перенос ионов SO_4^{2-} во внутренней цепи из правого полуэлемента в левый (это цепь с переносом). Контакт растворов осуществляется через пористую диафрагму или соляной мостик с использованием растворов электролитов KCl, KNO₃, NH₄Cl, NH₄NO₃, ионы которых имеют примерно одинаковую подвижность.

$\Psi_{\text{диф}}$ можно вычислить не всегда, поэтому часто стремятся его уменьшить ($\text{KCl } \lambda_{\infty} \text{K}^+ = 73,5; \lambda_{\infty} \text{Cl}^- = 76,35 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$)

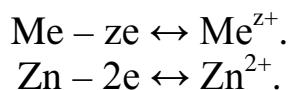
Для цепи $(-) \text{Pt}, \text{Cl}_2 | \text{HCl}_{\text{p-p}} | \text{Cl}_2, \text{Pt} (+)$ $\Psi_{\text{диф}}$ отсутствует (цепь без переноса), так как оба электрода помещают в один и тот же раствор соляной кислоты.

Контактный потенциал возникает при контакте между двумя металлическими электродами, если гальванический элемент имеет два одинаковых электрода в начале и в конце цепи $\Psi_{\text{конт}} = 0$ (т.к. цепь правильно разомкнута).

Скачок потенциала на границе электрод – раствор. При соприкосновении проводника I рода (металл) с раствором электролита (проводник II рода) на границе металл-раствор возникает двойной электрический слой (ДЭС).

Вначале представим, что цинковый электрод помещён в воду. Известно, что в кристаллической решетке металлов находятся *катионы*, занимающие определенные места в узлах решетки и относительно свободные электроны, движущиеся между *катионами*. Катионы цинка под влиянием полярных молекул воды отрываются от цинковой пластинки и переходят в слой воды, прилегающий к поверхности металла. При этом электрод заряжается отрицательно, а раствор – положительно за счёт перешедших в него катионов. Между металлом и раствором образуется двойной электрический слой и возникает скачок потенциала.

Возникновение электрического заряда на электроде препятствует дальнейшему переходу катионов в раствор. При достижении определённой концентрации ионов в растворе устанавливается динамическое равновесие, которое сопровождается непрерывным обменом катионов между металлом и раствором.



Аналогичные взаимодействия происходят при погружении металла в раствор соли этого металла. Равновесие наступает, однако, при ином значении скачка потенциалов, определяемом концентрацией ионов металла в растворе. Для малоактивных металлов Cu, Ag, Au металл заряжается положительно, а прилегающий к нему раствор – отрицательно.

В результате указанных процессов раствор вблизи металла приобретает заряд, противоположный по знаку заряду металла. Образуется двойной электрический слой. Этот слой характеризуется различным распределением ионов разного знака в поверхностном слое раствора и неодинаковым распределением зарядов в поверхностном слое металла.

Он связан с определённой разностью потенциалов (скачком потенциала) на поверхности раздела металл/раствор.

Толщина данного слоя в растворе зависит от концентрации раствора, от заряда металла и температуры. Слой этот в растворе обладает диффузным строением, т.е. избыточная концентрация катионов и недостаток анионов постепенно убывают по мере удаления от поверхности металла, т.к. взаимное отталкивание катионов и их тепловое движение противодействуют повышению их концентрации под действием электрического поля раствора. Этот слой в растворе часто называют диффузным слоем.

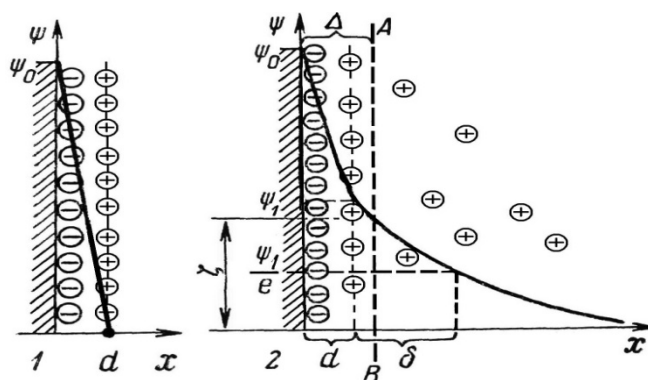


Рисунок 2 – Схемы распределения ионов и падение потенциалов ДЭС: 1 – по Гельмгольцу; 2 – по Штерну.

Очевидно, что если металл при погружении в раствор заряжается положительно, то в диффузном слое концентрация катионов будет понижена, а анионов – повышена по сравнению с концентрацией их в растворе.

Таким образом, при погружении металла в воду или в раствор, содержащий ионы данного металла, на поверхности раздела металл/раствор образуется двойной электрический слой и возникает разность потенциалов (скачок потенциала) между металлом и раствором.

Величина этой разности потенциалов зависит от свойств металла и раствора, в особенности от концентрации ионов данного металла в растворе и от характера взаимодействия между частицами в двойном электрическом слое.

Первые представления о строении двойного электрического слоя были введены русским ученым Колли (1878), затем Гельмгольцем (1879), Гуи (1910) и Чепменом (1913).

Основы современной теории двойного электрического слоя разработаны Штерном (1924), развиты академиком Фрумкинским с сотрудниками.

Установившийся равновесный потенциал $\psi_{\text{равн}}$ характеризуется непрерывным обменом заряженных частиц между электродом и раствором (это ток обмена, обнаружен Батлером (1936), его наличие подтверждено *методом меченых частиц*).

Рассмотренные металлические элементы обратимы относительно катионов – это потенциалопределяющие ионы (ПОИ), так как скачок потенциала зависит от их концентрации. В этом случае двойной электрический слой образуется в результате обмена катионами.

Существуют также электроды, обратимые относительно анионов $A + ze \leftrightarrow A^{z-}$. Для селенового электрода характерна электрохимическая реакция $Se + 2e \leftrightarrow Se^{2-}$.

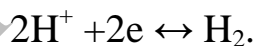
В этом случае двойной электрический слой образуется в результате обмена анионами, которые являются потенциалопределяющими.

Абсолютное значение скачка потенциалов на границе электрод–раствор экспериментально измерить нельзя. Для практического определения электродного потенциала поступают следующим образом.

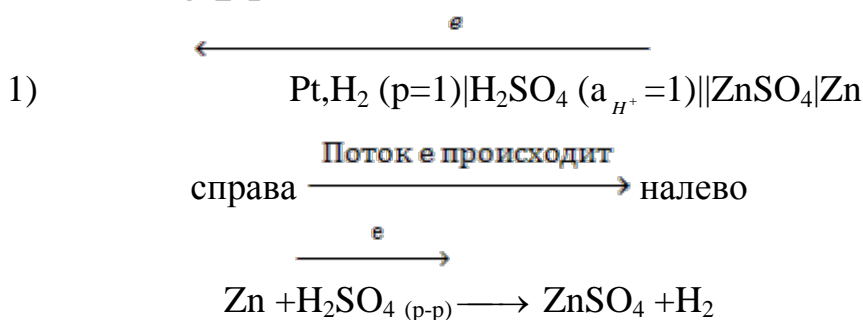
Опытным путём измеряют ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух электродов, причем потенциал одного из них условно принимают за нуль.

Международным эталоном сравнения является стандартный водородный электрод Pt, H₂ (p = 1 атм)|H₂SO₄ (a_{H⁺} = 1 моль/л). При этих условиях $\phi_{\text{свэ}}^0 = 0$ (при всех T).

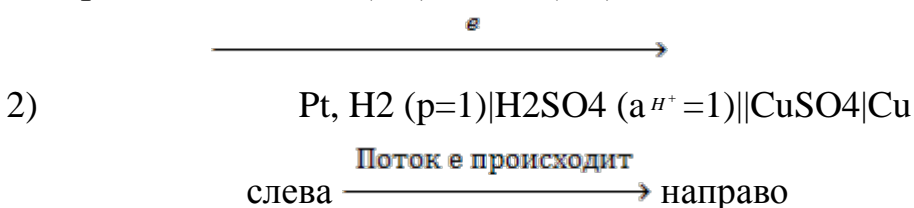
Электродный процесс



На основе решений Международной конвенции (Стокгольм, 1953) для определения электродного потенциала составляют цепь:



Этот процесс протекает и в гальваническом элементе, поток электронов направляется от Zn (эл.) → H₂ (эл.)



В первом случае значение ЭДС отрицательное (–) – поток электронов справа → налево.

Во втором случае значение ЭДС положительное (+) – поток электронов слева → направо.

Так как $\varphi_{\text{СВЭ}}^0 = 0$, то ЭДС цепи равна электродному потенциалу измеряемого электрода.

При условии, что $a_{\text{ПОИ}} = 1$ моль/л, электродные потенциалы называют стандартными, значения φ^0 табулированы при 25°C, они зависят от химической природы электрода, от заряда его ионов в растворе и выражаются в вольтах (В).

Если $a_{\text{ПОИ}} \neq 1$, то φ не является стандартным и его зависимость.

$\varphi = \int(a_{\text{ион}})$ дается уравнением Нернста.

Международная конвенция (Стокгольм, 1953) постановила, что при составлении схемы электрохимических цепей слева записывается отрицательный электрод (–) с меньшим значением электродного потенциала – анод; справа положительный электрод (+) с большим значением электродного потенциала – катод, например: (–) Zn|ZnSO₄||CuSO₄|Cu (+)

Важнейшая количественная характеристика гальванического элемента – это электродвижущая сила E.

$$E = \varphi_2 - \varphi_1.$$

Если $a_{\text{ПОИ}} = 1$ моль, то E° – стандартная ЭДС.

В случае элемента Якоби-Даниэля

$$E^\circ = \varphi_2^0 - \varphi_1^0 = 1,34 - (-0,76) = 1,1\text{В}$$

Согласно уравнению

$$E = E^\circ + \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

где $Z_1 = Z_2 = 2$,

F = 96487 ≈ 96500к (число Фарадея),

T = 298К.

$$E = E^\circ + \frac{b}{2} \lg \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \right)$$

где $b = 2,303 \cdot \frac{8,314 \cdot 298}{96500} \approx 0,0592$

В общем случае для любой электрохимической цепи, когда $Z_1 \neq Z_2$ как отмечалось ранее

$$E = E^{\circ} + b \cdot \lg \left(\frac{a_2^{\frac{1}{z_2}}}{a_1^{\frac{1}{z_1}}} \right)$$

Для разбавленных растворов вместо активности можно использовать концентрации. Уравнение Нернста справедливо для гальванических элементов, составленных из двух металлических электродов.

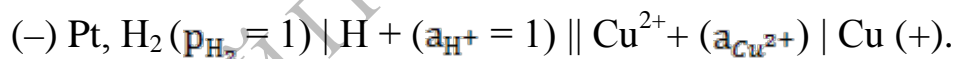
Таким образом, уравнение Нернста может быть использовано для расчёта ЭДС гальванических элементов с учётом активности потенциалопределяющих ионов в цепи.

Если активность ионов металла в растворе не равна единице, то электродный потенциал металла не является стандартным. Зависимость электродного потенциала металла от активности потенциалопределяющих ионов в растворе дается уравнением электродного потенциала Нернста:

$$\varphi_{Me^{z+}|Me} = \varphi_{Me^{z+}|Me}^{\circ} + \left(\frac{b}{z} \right) \cdot \lg a_{Me^{z+}}.$$

Классификация электродов в электрохимии: электроды первого рода, второго рода, газовые электроды, редокси-электроды. Электроды I рода это металлы или неметаллы, погруженные в растворы своих хорошо растворимых солей (обратимы по отношению к катиону или аниону) Cu|CuSO₄; Ag|AgNO₃; S|Na₂S; J₂|KJ.

Для определения электродного потенциала составляют цепь:



$$E = E^{\circ} + b \cdot \lg \left(\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{H}^+}} \right)$$

В электродах первого рода восстановленной формой является металл, а окисленной – ион металла.

$$\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = \varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^{\circ} + \frac{b}{z} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$$

В общем случае

$$\varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}} = \varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}}^{\circ} + \frac{b}{z} \lg a_{\text{Me}^{z+}}$$

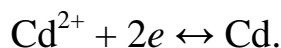
(для электродов, обратимых относительно катиона)

$$\varphi_{A/AZ^-} = \varphi_{A/AZ^-}^0 + \frac{b}{z} \lg a_{AZ^-}$$

(для неметаллических электродов, обратимых относительно аниона)

К электродам первого рода также относятся *амальгамные электроды*, например, Hg,Cd|CdSO₄ (используемые в элементе Вестона). Восстановленная форма амальгама – раствор металла в ртути, окисленная форма – Cd²⁺.

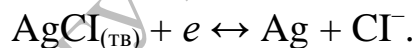
Электродная реакция



$$\varphi_{\text{ам}} = \varphi_{\text{ам}}^0 + \frac{b}{z} \lg \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Cd}(\text{Hg})}}$$

Электроды первого рода используют, как правило, в качестве *индикаторных электродов*. Индикаторные электроды позволяют определять активность ионов металлов путем измерения их потенциалов.

Электроды второго рода – металлы, покрытые слоем его трудно растворимой соли, погруженные в раствор хорошо растворимой соли с тем же анионом. Как правило, используются, как электроды сравнения. Примером электрода второго рода служит хлорсеребряный электрод: Ag,AgCl|KCl; Ag,AgCl|Cl⁻. Электродная реакция:



Скачок потенциала хлорсеребряного электрода:

$$\varphi_{\text{ХСЭ}} = \varphi_{\text{ХСЭ}}^0 - b \lg a_{\text{Cl}^-}$$

(обратим относительно аниона)

Другим наиболее часто используемым электродом второго рода является *каломельный электрод*, в котором паста из ртути и каломели Hg₂Cl₂ помещена в раствор хлорида калия определенной концентрации:



Электродный процесс: Hg₂Cl₂(тв) + 2e ↔ 2Hg (ж) + 2Cl⁻.

Электродный потенциал:

$$\varphi_{\text{КЭ}} = \varphi_{\text{КЭ}}^0 - \frac{b}{2} \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Электродные потенциалы электродов второго рода относительно водородного электрода определены, легко воспроизводимы и устойчивы. Поэтому они применяются в качестве электродов сравнения, т.к. стандартный водородный электрод неудобен в применении.

Газовые электроды – водородный, кислородный. Металлом служит Pt, которая является адсорбентом газа и катализатором электродной реакции.

Электродные потенциалы газовых электродов зависят от активности потенциалопределяющих ионов в растворе и давления газа.



Если $P \neq 1$, $a_{\text{H}^+} \neq 1$, водородный электрод не является стандартным, потенциал его не равен нулю и рассчитывается по формуле:

$$\varphi_{\text{ВЭ}} = b(\lg a_{\text{H}^+} - \frac{1}{2} \lg p_{\text{H}_2})$$

если $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$,

$$\varphi_{\text{ВЭ}} = b \cdot \lg a_{\text{H}^+} = -b \text{ рН}$$

Этот электрод состоит обычно из платинированной (платинированием называется покрытие поверхности слоем платиновой черни, т.е. слоем высокодисперсной платины) платиновой пластинки, опущенной в раствор, содержащий ионы водорода, и омываемой потоком газообразного водорода.

В водородном электроде протекает реакция $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2e$. Следовательно, электродный потенциал такого электрода зависит от концентрации ионов водорода в растворе, от давления водорода в газовой фазе и от температуры. При постоянном давлении $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$

$$\varphi_{\text{ВЭ}} = \varphi_{\text{ВЭ}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

В качестве нормального (стандартного) водородного электрода (для которого электродный потенциал считается равным нулю) принимается водородный электрод, работающий при активности ионов водорода в растворе $a_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль/л}$ и при давлении водорода в газовой фазе, равном 1 атм, причём водородный электрод и сочетаемый с ним другой электрод находятся при одинаковой температуре.

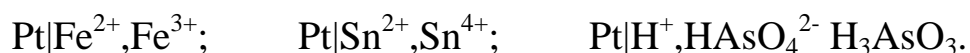
Кислородный электрод $\text{Pt, O}_2 | \text{OH}^-$.

Электродная реакция: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \leftrightarrow 4\text{OH}^-$;

$$\varphi_{\text{кисл.Э}} = \varphi_{\text{кисл.Э}}^0 + b \text{ рОН}^- = 0,401 + 0,0592 \text{ рОН}$$

если $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$ и $t = 25^\circ\text{C}$.

Окислительно-восстановительные, редокси-электроды.



Это инертные электроды, помещенные в окислительно-восстановительную среду.

Материал электродов Pt, Au, Na – силикатные стекла с оксидами железа, графит. Электроды выполняют роль проводника электрического тока, окислительно-восстановительный процесс протекает в растворе.

Общий случай уравнения Нернста для расчёта электродных потенциалов:

$$\varphi_{\text{Ox,Red}} = \varphi_{\text{Ox,Red}}^0 + \frac{b}{z} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$
$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + b \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Электродный процесс: $\text{Fe}^{3+} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, ПОИ (потенциалопределяющие ионы) – Fe^{3+} и Fe^{2+} .

Кроме активностей окисленной и восстановленной форм соединений на величину Red-Ox потенциала систем, содержащих кислород влияет активность ионов H^+ , так как восстановление таких систем идет с их участием.

Классификация и характеристика электрохимических цепей.

Различают два основных типа электрохимических цепей: химические (простые и сложные) и концентрационные.

Простые цепи. Нормальный элемент Вестона (стандартный эталон ЭДС). Нормальными называются такие гальванические элементы, которые могут служить эталоном для измерения электродвижущих сил. Эти элементы должны отвечать следующим основным требованиям: строгой воспроизводимости, минимальному температурному коэффициенту. Опыт показал, что элемент Вестона лучше, чем другие гальванические элементы отвечает этим условиям. В элементе Вестона электродами являются металлическая ртуть и амальгама кадмия, электролитом – раствор, насыщенный по отношению к сульфатам обоих металлов.

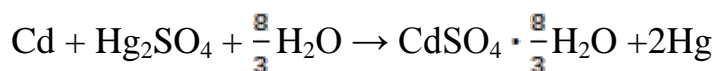
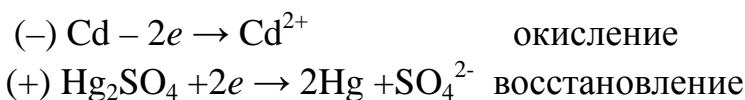
Электрохимическая схема элемента Вестона имеет следующий вид: (–) Hg, Cd | CdSO₄ | Hg₂SO₄, Hg (+).

Насыщенный раствор сульфата кадмия, находится в равновесии с кристаллогидратом $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$.

Левый электрод – амальгамный электрод первого рода, правый – электрод второго рода.

Это пример электрохимической цепи без переноса, содержит один раствор электролита.

Процессы на электродах



(суммарная токообразующая реакция)

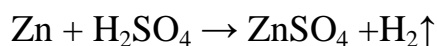
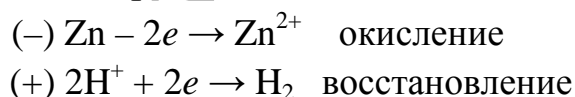
ЭДС элемента точно измерена и при 20°C равна 1,0183В. Зависимость ЭДС от температуры выражается уравнением:

$$E_w = 1,0183 - 4,0 \cdot 10^{-5}(T - 293).$$

Элемент Вестона обладает ЭДС не меняющейся в течение ряда лет, является международным эталоном ЭДС.

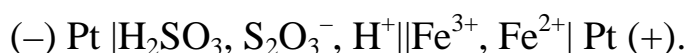
Другим примером простой гальванической цепи (без переноса) является *Элемент Вольта* (-) Zn | H₂SO₄ | Cu (+).

Оба металлических электрода помещены в один раствор электролита (H₂SO₄). Электродные процессы



(суммарная токообразующая реакция)

Сложные химические цепи – это цепи с переносом. К ним относится элемент Якоби-Даниэля, принцип работы которого рассмотрен ранее. Разновидностью сложных химических цепей являются окислительно-восстановительные или редокси-цепи. Значение ЭДС Red-Ох цепи служит мерой глубины протекания окислительно-восстановительного процесса. В качестве примера можно привести цепь, имеющую геохимическое значение:



Концентрационные цепи. Известны гальванические элементы, в которых электрическая энергия образуется не за счет ОВР, а за счет различной концентрации (активности) веществ электродов или растворов, в которые опущены электроды из одного и того же металла. Такие

гальванические элементы называются концентрационными. В качестве примера можно назвать цепь, составленную из двух цинковых электродов, погруженных в раствор сульфата цинка различной концентрации (активности).

ЭДС концентрационной цепи возникает вследствие различной активности ионов растворов электролитов. Это электрохимические цепи с переносом.

Схема концентрационной цепи имеет вид:

(-) Zn | ZnSO₄ (a₁) || ZnSO₄ (a₂) | Zn (+), причем активность ионов a₁ < a₂.

Электродные процессы (-) Zn - 2e → Zn²⁺; (+) Zn²⁺ + 2e → Zn.

Электрохимические процессы, протекающие при его работе, сопровождаются переносом ионов от более концентрированного к более разбавленному раствору.

В процессе работы гальванической цепи активность a₂ постоянно уменьшается, активность a₁ увеличивается. Концентрационная цепь работает до тех пор, пока сравниваются активности у анода и катода.

ЭДС концентрационной цепи определяется через разность электродных потенциалов по уравнению:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 = \left(\varphi_{\frac{Zn}{Zn^{2+}}}^0 + \frac{b}{2} \lg a_2 \right) - \left(\varphi_{\frac{Zn}{Zn^{2+}}}^0 + \lg a_1 \right) = \frac{b}{2} \lg \frac{a_2}{a_1}$$

В природе между различными участками рудного тела возникает разность потенциалов (типичные природные проводники – самородные металлы Cu, Ag, Au, Pt; сульфиды, оксиды – эти минералы относятся к полупроводникам). Это приводит к возникновению локальных гальванических элементов, работа которых сопровождается растворением определенных компонентов рудного тела и осаждением других.

Стеклянный электрод, электроды сравнения.

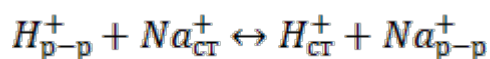
К числу наиболее распространённых приложений прямой потенциометрии, основанной на уравнении Нернста, относятся задачи по определению pH раствора. Основным индикаторным электродом при этом является стеклянный электрод с водородной функцией. В качестве электрода сравнения применяется хлорсеребряный электрод.

Главная часть стеклянного электрода – стеклянный шарик из специального сорта стекла с повышенной проводимостью. Внутри шарика содержится 0,1н раствор HCl и хлорсеребряный электрод миниатюрных размеров. Он служит токоотводом и проводит электроны обратимо во внутренний раствор и из него. Электродный процесс связан с ионным обменом и протекает без участия электронов.

Электрохимическая схема стеклянного электрода

Ag, AgCl | HCl | стеклянная мембрана | внешний раствор
 Внутренний 0,1н р-р, рН_x
 электрод внутр.р-р, рН₁

Двойной электрический слой возникает за счет ионообменного процесса стеклянной мембраны и раствора:



Различное энергетическое состояние ионов H⁺ и Na⁺ в растворе и стекле приводит к тому, что ионы H⁺ так распределяются между ними, что между поверхностями (внешней и внутренней) мембраны возникает разность потенциалов. Так как рН₁=const, то потенциал стеклянного электрода зависит только от рН_x внешнего раствора.

$$\varphi_{ст.эл} = \varphi_{ст.эл}^0 + b \lg a_{H^+}; \text{ или } \varphi_{ст.эл} = \varphi_{ст.эл}^0 - b \text{ рН}$$

Основным электродом сравнения является водородный электрод. Его электродный потенциал зависит от концентрации ионов H⁺ в растворе и давления водорода в газовой фазе. При рН₂ = 1 и Т=298К

$$\varphi_{ВЭ} = 0,059 \lg a_{H^+} = -0,059 \text{ рН}$$

Однако водородный электрод обладает рядом недостатков – он очень чувствителен к “ядам”, отравляющим поверхность платины, к изменению давления. Поэтому в качестве электродов сравнения в практике часто используют другие, менее капризные в работе, электроды сравнения, для которых электродный потенциал хорошо воспроизводим и точно измерен. Измерив потенциал, по отношению к такому электроду, легко рассчитать электродный потенциал исследуемого электрода.

Обычно в качестве электродов сравнения используют каломельный и хлорсеребряный электроды. Потенциалы этих электродов определяются активностью ионов хлора.

Если соединить стеклянный электрод с электродом сравнения (хлорсеребряный, каломельный), то получится гальванический элемент: (-) Ag, AgCl | KCl || HCl | AgCl, Ag (+), ЭДС которого линейно зависит от рН раствора

$$E = E_0 + \frac{2,303RT}{F} \cdot \text{рН}$$

Прежде чем использовать для измерения рН неизвестного раствора, стеклянный электрод калибруют по буферным растворам с известными значениями рН. Достоинствами стеклянного электрода является быстрое установление потенциала, возможность работы в широком интервале значений рН (от 1 до 11) и то, что он не подвержен действию окислителей, восстановителей и веществ, отравляющих поверхность платины в водородном электроде.

Возникновение мембранной разности потенциалов можно использовать для измерения активности (концентрации) ионов. Гальванические элементы такого типа используются, например, при измерении активности ионов водорода, рН и ЭДС со стеклянным электродом.

Ионометрия, ионоселективные электроды. Работы в направлении изучения различных типов ионоселективных электродов в последнее десятилетие XX столетия привели к созданию новой области физико-химического исследования – ионометрии. Большие заслуги в развитии теории ионометрии принадлежат советским ученым – академикам Б.П. Никольскому и М.М. Шульцу.

Сотрудниками указанной школы предложены и получены специальные стекла, электроды из которых избирательно реагируют на изменение активности ряда ионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , Br^- , J^- и др. (ионоселективные электроды).

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

$$pKat (K^+, Na^+, Ca^{2+} + \dots) = -\lg a_{Kat};$$

$$pAn (Cl^-, Br^- \dots) = -\lg a_{An} z^+$$

Потенциометрические методы основаны на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов, состоящих из двух электродов, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостный контакт (цепь с переносом).

В настоящее время при исследовании составов растворов широкое практическое применение получили новые методы прямого потенциометрического анализа, объединённые под общим названием "ионометрия". Они основаны на использовании ионоселективных электродов.

Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определённых ионов в растворе, называется индикаторным. Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов. Такой электрод называется электродом сравнения.

В потенциометрии используют два основных класса индикаторных электродов:

1. Электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов. Такие электроды называются *электронно-обменными*.

2. Электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции. Такие электроды называются *мембранными, ионообменными*, а также их называют *ионоселективными* (ИСЭ). Основная часть ИСЭ – мембрана, разделяющая два раствора:



Мембрана ИСЭ должна быть проницаема для ионов одного знака заряда и преимущественно для ионов одного вида в присутствии других видов. В соответствии с теорией ионоселективных электродов Никольского (1937) между мембраной и соприкасающимся с ней раствором протекает реакция обмена противоионами, которую можно записать так: $B^+ + A^+ \leftrightarrow B^+ + A^+$.

Например, в H^+ – селективных электродах на границе раздела фаз мембрана/раствор протекает следующая обменная реакция:



Потенциал данного электрода обусловлен обменом ионов щелочных металлов в стеклянной мембране с ионами водорода из раствора. Энергетическое состояние ионов в стекле и растворе различно. За счёт этого на границе мембрана/раствор возникает разность потенциалов.

Поведение большинства ионоселективных электродов описывается уравнением Нернста, по которому рассчитывают ЭДС элемента, составленного из индикаторного электрода и электрода сравнения. Затем определяется активность анализируемого иона.

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg a$$

Если в растворе присутствуют другие ионы, мешающие определению, то активность рассчитывается по формуле:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg a(a + K_{Mx} a_x^p Z_x,$$

(уравнение Никольского)

где a – активность определяемого иона;

a_x^p – активность мешающего иона;

Z_x – заряд мешающего иона;

n – заряд определяемого иона;

K_{Mx} – коэффициент селективного электрода по отношению к определяемому иону на фоне мешающего иона.

Если $K_{Mx} \ll 1$, то электрод имеет повышенную селективность по отношению к определяемому иону M , а при $K_{Mx} \gg 1$ селективность отсутствует и оба иона (анализируемый и примесный) влияют на электродный потенциал. Другими словами, коэффициент селективности показывает возможность работы электрода в присутствии мешающих ионов. Чем меньше коэффициент селективности, тем с большей избирательностью по отношению с определяемым ионом в присутствии мешающих ионов работает данный электрод.

Стеклянные электроды – старейшие и наиболее распространённые ИСЭ. Начальная стадия их разработки связана с задачами измерения рН растворов. В 50-х г.г. XX были разработаны и начали выпускаться стеклянные электроды с металлическими функциями. В основе теории стеклянного электрода лежит представление, что стекло – это ионообменник, который может вступать в ионообменное взаимодействие с раствором: $A^+ + B^+ \leftrightarrow A^+ + B^+$.

Стёкла, состоящие из оксидов кремния, натрия и кальция, обладают резко выраженным специфическим сродством к ионам. Введение в состав стекла оксидов алюминия и бора в сильной степени сокращают область функции стеклянного электрода. Таким путём удалось создать ионоселективные стеклянные электроды для ионов: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ , Ag^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

В лабораторной практике широко применяют электроды с гомогенными мембранами, чувствительные к ионам. В электродных системах с твёрдыми мембранами в качестве чувствительного элемента используют соединения, обладающие ионной или смешанной электронно-ионной проводимостью. Обычно в таких соединениях (LaF_3 , $AgCl$, Ag_2S , Cu_2S) число которых крайне невелико, в процессе переноса заряда участвуют только один из ионов кристаллической решётки, имеющей, как правило, наименьший радиус (ионный) и наименьший заряд. Перенос заряда в таких соединениях происходит за счёт дефектов кристаллической решётки в соответствии с механизмом, при котором вакансии занимаются свободными соседними ионами.

На практике используют также твёрдые гетерогенные электроды, чувствительный элемент которых состоит из активного компонента (те же соединения, что и в гомогенных электродах) и инертного связующего материала (полиэтилен, эпоксидная смола).

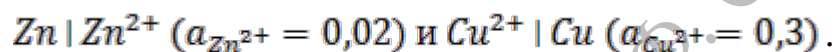
В жидкостных ионоселективных электродах возникновение потенциала на границе раздела фаз обусловлено ионным обменом, связанным с различием констант распределения иона между жидкой и органической фазами.

В качестве электродноактивного соединения в жидкостных ионоселективных электродах могут быть использованы хелаты металлов, ионные ассоциаты органических и металлсодержащих катионов и анионов, комплексы с нейтральными переносчиками.

Примеры решения расчётных задач по теме занятия.

Пример 1.

По данным о стандартных электродных потенциалах меди и цинка рассчитать ЭДС элемента, составленного из полуэлементов:



Решение: Рассчитаем ЭДС по уравнению

$$E = \varphi_2 - \varphi_1,$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

$$\frac{2,303RT}{F} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}{96487} = 0,059 \text{ В.}$$

Значение стандартных электродных потенциалов находим в справочнике:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В; } \varphi_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В.}$$

Так как медный полуэлемент более электроположителен, то

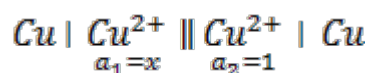
$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}};$$

$$E = 0,337 + 0,763 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,3}{0,02}; E = 1,135 \text{ В.}$$

Ответ: $E = 1,135 \text{ В.}$

Пример 2.

Определить активность ионов меди, если ЭДС цепи



при $T = 298 \text{ K}$ равна $0,08885 \text{ В}$.

Решение: ЭДС цепи равна разности электродных потенциалов:

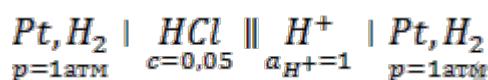
$$\begin{aligned} E_{\text{цепи}} &= \varphi_2 - \varphi_1 = \left(\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} \lg a_2 \right) - \left(\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} \lg a_1 \right) = \\ &= \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{8,314 \cdot 2,303 \cdot 298}{2 \cdot 96\,500} \lg \frac{1}{x} = -\frac{0,059}{2} \lg x = 0,0885, \end{aligned}$$

откуда $x = 0,0013$ моль/л.

Ответ: $a_1 = 0,0013$ моль/л.

Пример 3.

Определить при $T = 298 \text{ K}$ ЭДС цепи



с учётом активности ионов водорода.

Решение: Для нахождения активности ионов водорода необходимо определить ионную силу раствора I . Зная ионную силу I , определяем по таблице среднее значение коэффициента активности иона данной валентности (γ_{\pm}). После этого рассчитываем активность ионов водорода, а затем ЭДС цепи:

$$I = \frac{1}{2} \sum (c_i z_i^2),$$

где c_i = концентрация данного иона;

z_i = валентность;

$$I = \frac{1 \cdot (0,05) \cdot 1^2 + (0,05) \cdot 1^2}{2} = 0,05.$$

При ионной силе $0,05$ средний коэффициент активности одновалентного иона равен $\gamma_{\pm} = 0,81$.

Активность ионов водорода в $0,05 \text{ н.}$ растворе при условии, что кислота полностью диссоциирует, равна:

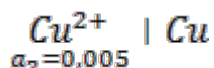
$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\pm} c_{\text{H}^+} = 0,81 \cdot 0,05 = 0,0405 = 4,05 \cdot 10^{-2},$$

$$E_{\text{цепи}} = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT}{nF} 2,303 \lg \frac{1}{0,0405} = -0,059 \lg 4,05 \cdot 10^{-2} = 0,0822 \text{ В}.$$

Ответ: $E_{\text{цепи}} = 0,0822 \text{ В}$.

Пример 4.

При $T=298$ К электродный потенциал электрода равен $0,2712$ В.



Определить стандартный потенциал медного электрода.

Решение:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} 2,303 \lg a_{\text{Cu}^{2+}},$$

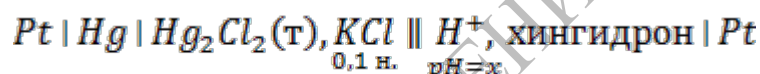
откуда

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}}^0 = E + \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 2,303}{2 \cdot 96\,500} \lg 0,005 = 0,27 - \frac{0,059}{2} \lg 0,005 = 0,3096 \text{ В.}$$

Ответ: $\varphi_{\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}}^0 = 0,3096$ В.

Пример 5.

Определить рН раствора, если $T = 298$ К, ЭДС элемента



равна $0,15$ В. Стандартный электродный потенциал хингидронного электрода $0,6994$ В, каломельного $0,3369$ В.

Решение:

$$E_{\text{цепи}} = \varphi_{\text{хинг}}^0 - \varphi_{\text{кол}}^0 = \left(\varphi_{\text{хинг}}^0 + \frac{RT}{nF} 2,303 \lg a_{\text{H}^+} - \varphi_{\text{кол}}^0 \right);$$

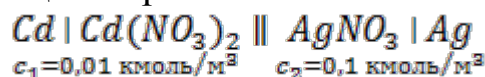
$$\frac{2,303RT}{F} = 0,059, \quad T = 298\text{К,}$$

$$\text{рН} = \frac{\varphi_{\text{хинг}}^0 - \varphi_{\text{кол}}^0 - E_{\text{цепи}}}{0,059} = \frac{0,6994 - 0,3369 - 0,15}{0,059} = 3,60.$$

Ответ: $\text{рН} = 3,60$.

Пример 6.

Определить ЭДС цепи при $T = 298$ К.



Стандартные электродные потенциалы серебряного и кадмиевого электрода соответственно равны $\varphi_{Ag^{2+}/Ag}^0 = 0,799$ В, $\varphi_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,402$ В.

Средние коэффициенты активности определить по таблице.

Решение: Ионная сила раствора $Cd(NO_3)_2$ равна:

$$I_1 = \frac{0,01 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 1^2}{2} = 0,03 = 3 \cdot 10^{-2}.$$

Для двухвалентного иона при значении ионной силы $I_1 = 3 \cdot 10^{-2}$ $\gamma_{\pm} = 0,53$. Ионная сила раствора $AgNO_3$ равна

$$I_2 = \frac{1}{2} \sum c_2 z^2 = \frac{0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2}{2} = 0,1.$$

При $I = 0,1$ среднее значение коэффициента активности одновалентного иона $\gamma_{\pm} = 0,78$. Учитывая, что $a_{\pm} = c_{\pm} \gamma_{\pm}$, рассчитываем

$$\begin{aligned} E_{цепи} &= \left(\varphi_{Ag^{2+}/Ag}^0 + \frac{RT}{nF} 2,303 \lg a_{Ag^+} \right) - \left(\varphi_{Cd^{2+}/Cd}^0 + \frac{RT}{nF} 2,303 \lg a_{Cd^{2+}} \right) = \\ &= 0,799 + 0,059 \lg(0,78 \cdot 0,10) - \left[-0,402 + \frac{0,059}{2} \lg(0,053 \cdot 0,01) \right] = 1,1992 \text{ В.} \end{aligned}$$

Ответ: $E_{цепи} = 1,1992$ В.

Пример 7.

Вычислить константу равновесия реакции $ZnSO_4 + Cd = CdSO_4 + Zn$ при $T = 298$ К, если стандартные электродные потенциалы равны:

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,762 \text{ В,} \quad \varphi_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,402 \text{ В,}$$

$$E_{цепи} = \varphi_{Cd^{2+}/Cd}^0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0.$$

Решение: В гальваническом элементе $Zn^+ | Zn^{2+} || Cd^{2+} | Cd$ будет протекать реакция $Zn + Cd^{2+} = Cd + Zn^{2+}$. В момент равновесия

$$\begin{aligned} \varphi_{Cd^{2+}/Cd}^0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0 &= \left(\varphi_{Cd^{2+}/Cd}^0 + \frac{RT}{nF} \lg a_{Cd^{2+}} \right) - \\ &- \left(\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{pF} \lg a_{Zn^{2+}} \right) = 0 \end{aligned}$$

откуда

$$\varphi_{Cd^{2+}, Cd}^0 - \varphi_{Zn^{2+}, Zn}^0 = \frac{RT}{nF} 2,303 \lg \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} = \frac{0,059}{2} \lg K_a = 0,402 + 0,762 = 0,360$$

$$K_a = 1,597 \cdot 10^{12}.$$

Ответ: $K_a = 1,597 \cdot 10^{12}$.

Пример 8.

Реакция восстановления трёхвалентного железа двухвалентным оловом $2FeCl_3 + SnCl_2 \leftrightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$ при $T = 298$ К протекает в гальваническом элементе:



Определить ΔG^0 и константу равновесия реакции.

Решение: Пренебрегая диффузионным потенциалом, можно считать, что ЭДС гальванической цепи равна разности электродных потенциалов и зависит от концентрации всех ионов в растворе. При работе в обратимых условиях E связано с изменением энергии Гиббса соотношением

$$\Delta G = -nFE.$$

Для этой гальванической цепи

$$E = \frac{RT}{2F} \left(\ln K_a - \ln \frac{a_{Sn^{4+}} a_{Fe^{2+}}^2}{a_{Sn^{2+}} a_{Fe^{3+}}^2} \right).$$

Стандартные потенциалы электродов этой цепи отвечают равновесию в условиях, когда активности всех ионов равны единице:

$$a_{Sn^{2+}} = a_{Sn^{4+}} = a_{Fe^{2+}} = a_{Fe^{3+}} = 1.$$

Из справочника при $T = 298$ К

$$\varphi_{Sn^{2+}, Sn^{4+}}^0 = 0,153 \text{ В} \text{ и } \varphi_{Fe^{2+}, Fe^{3+}}^0 = 0,771 \text{ В}.$$

Стандартная ЭДС цепи равна разности стандартных потенциалов электродов, т.е.

$$E^0 = \frac{RT}{2F} \ln K_a = \varphi_{Fe^{2+}, Fe^{3+}}^0 - \varphi_{Sn^{2+}, Sn^{4+}}^0 = 0,6181 \text{ В}.$$

тогда $\Delta G^0 = 2 \cdot 96\,500 \cdot 0,618 = 119\,274$ Дж, а

$$\lg K_a = \frac{2FE^0}{2,303RT} = \frac{2 \cdot 96\,500 \cdot 0,618}{2,303 \cdot 8,324 \cdot 298} = 20,9 \text{ и } K_a \approx 1 \cdot 10^{23}.$$

Столь высокое значение константы равновесия показывает, что в рассматриваемой реакции равновесие практически целиком смещено в сторону восстановления трёхвалентного железа.

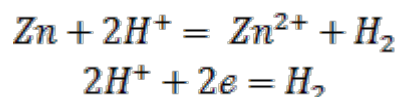
Ответ: $\Delta G^0 = 119\,274$ Дж, $K_a \approx 1 \cdot 10^{23}$.

Пример 9.

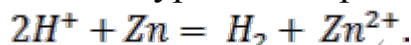
Для реакции $Zn + 2HCl_{(p-p)} = H_2 + ZnCl_{2(p-p)}$ установить направление реакции в стандартных условиях по данным о стандартных электродных потенциалах и дать схему соответствующего электрохимического элемента.

Решение: Записываем уравнение одной из предполагаемых электродных реакций $2H^+ + 2e = H_2$ (1)

и вычитаем его из общего уравнения, записанного в ионной форме:



находим в справочнике: $\varphi_1^0 = 0$; $\varphi_2^0 = -0,763$ В. Так как $\varphi_1^0 > \varphi_2^0$, то, из уравнения реакции (1) вычитаем уравнение реакции (2) и получаем:



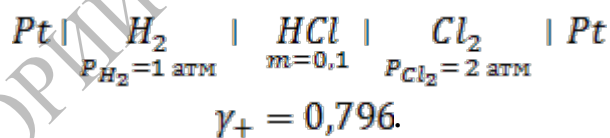
Записываем схему элемента согласно значениям электродных потенциалов:



Ответ: схема электрохимического элемента $Pt, Zn | ZnCl_2 || HCl | H_2 | Pt$.

Пример 10.

Дана схема газового элемента



Вычислить при 298 К потенциал хлорного электрода $\varphi_{Cl^-|Cl_2}$ и ЭДС элемента в целом.

Решение: Вычисляем потенциал $\varphi_{Cl_2|Cl^-}$:

$$\varphi_{Cl_2|Cl^-} = \varphi_{Cl^-|Cl_2}^0 - 0,059 \left(\lg a_{Cl^-} - \frac{1}{2} \lg P_{Cl_2} \right); \quad \varphi_{Cl^-|Cl_2}^0 = 1,358 \text{ В};$$

$$\varphi_{Cl_2|Cl^-} = 1,358 - 0,059 \left(\lg 0,1 \cdot 0,796 - \frac{1}{2} \lg 2 \right) = 1,440 \text{ В}.$$

Рассчитываем потенциал водородного электрода:

$$\varphi_{H^+|H_2} = \varphi_{H^+|H_2}^0 + 0,059 \left(\lg a_{H^+} - \frac{1}{2} \lg P_{H_2} \right),$$

$$\varphi_{H^+|H_2}^0 = 0; \quad \varphi_{H^+|H_2} = 0,059 (\lg 0,1 \cdot 0,796) = -0,065 \text{ В}.$$

Вычисляем ЭДС элемента:

$$E = \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 1,440 - (-0,065) = 1,505 \text{ В.}$$

Ответ: $E = 1,505 \text{ В.}$

Задачи для самостоятельного решения

1. Электродвижущая сила хингидронно-колумельной цепи при 25°C равна $0,337 \text{ В}$. Вычислить pH раствора.

2. Определить ЭДС цепи $(-) \text{Cd} / \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 // \text{AgNO}_3 / \text{Ag} (+)$
 $C_1 = 0,01 \text{ кмоль/м}^3$ $C_2 = 0,1 \text{ кмоль/м}^3$ при температуре 298 К . Стандартные электродные потенциалы равны: $\varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 = 0,799 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}}^0 = -0,402 \text{ В}$. Средние коэффициенты активности двухвалентного иона $\gamma_{\pm} = 0,53$, одновалентного иона $\gamma_{\pm} = 0,78$.

3. ЭДС гальванического элемента (-) Zn / ZnSO₄ // CuSO₄ / Cu (+), в котором концентрации ионов цинка и меди одинаковы, при 18⁰ С равны 1,1 В. Вычислите ЭДС аналогичной цепи, в которой концентрация ионов меди равна $5 \cdot 10^{-4}$, а ионов цинка 0,5 моль/л (принять, что активности ионов равны концентрациям).

4. При T = 298К электродный потенциал электрода Cu/Cu²⁺ равен 0,2712В, активность ионов меди 0,005 моль/л. Определить стандартный потенциал медного электрода.

5. ЭДС хингидронно-каломельной цепи при t = 18⁰С равна 0,310 в. Вычислить рН раствора.

6. Определить ЭДС медно-цинкового гальванического элемента при 18⁰С, если $C_{Cu^{2+}} = C_{Zn^{2+}} = 1$ моль/л, а коэффициенты активности ионов 0,05 и 0,05.

7. Рассчитать потенциал медного электрода, представляющего медную проволоку, погруженную в 0,1 н. раствор CuSO₄ (T = 298 К).

8. Определить ЭДС медной концентрационной цепи при 18⁰С, если концентрации Cu²⁺ в растворах равны 1 моль/л и 0,1 моль/л. Коэффициенты активности в растворах этих концентраций соответственно равны 0,05 и 0,16.

Литература

1 Мушкамбаров, К.Н. Физическая и коллоидная химия. / К.Н. Мушкамбаров. – М.: ГЭОТАРМЕД, 2002.

2 Мушкамбаров, Н.Н. Элементы математики и физической химии для биологов. / Н.Н. Мушкамбаров – М: ГЭОТАРМЕД, 2001.

3 Уильяме, В. Физическая химия для биологов. / В. Уильяме – М.: Мир, 1976.

4 Балезин, С.А. Основы физической и коллоидной химии. / С.А. Балезин – М.: Просвещение, 1975.

5 Горшков, В.И. Физическая химия. / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов – М.: МГУ, 1986.

6 Киреев, В.А. Краткий курс физической химии. / В.А. Киреев – М.: Химия, 1978.

7 Болдырев, А.И. Физическая и коллоидная химия. / А.И. Болдырев – М.: Высшая школа, 1974.

8 Шершавина, А.А. Физическая и коллоидная химия. / А.А. Шершавина – М.: Новое знание, 2005.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ