

## Теория

Растворы электролитов, благодаря тому, что растворенное вещество в них находится в диссоциированной форме, имеют специфические свойства. Во – первых, как уже отмечалось в уроке 4, для правильного описания их коллигативных свойств необходимо вводить изотонический коэффициент  $i$ , учитывающий количество ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы. Во – вторых, сильное взаимодействие между ионами в растворах электролитов обуславливает их сильно неидеальное поведение. Для описания реального поведения ионов в растворе используют их активность  $a_i$ , определяемую, однако, несколько иначе, чем в уроке 4 – через моляльность  $m_i$ :

$$a_i = \gamma_i m_i, \quad (7.1)$$

где  $\gamma_i$  – коэффициент активности. Соответственно, стандартным состоянием иона в растворе при данной температуре является его состояние с активностью из (7.1), равной единице. Поскольку при диссоциации электролита образуются как положительно, так и отрицательно заряженные ионы, удобным является использование *средней ионной активности*

$$a_{\pm} = (a_+^{n_+} a_-^{n_-})^{1/(n_+ + n_-)}, \quad (7.2)$$

где  $n_+$  и  $n_-$  – соответственно количество положительно и отрицательно заряженных ионов, образующихся при диссоциации молекулы электролита,  $a_+$  и  $a_-$  – активности этих ионов. Экспериментально можно определить лишь среднюю ионную активность. Аналогично определяется средний ионный коэффициент активности

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{n_+} \gamma_-^{n_-})^{1/(n_+ + n_-)} \quad (7.3)$$

и *среднюю ионную моляльность* раствора электролита

$$m_{\pm} = (m_+^{n_+} m_-^{n_-})^{1/(n_+ + n_-)} \quad (7.4)$$

*Активность электролита* определяется так:

$$a_{A_{n_+} X_{n_-}} = (\gamma_{\pm} m_{\pm})^{n_+ + n_-} \quad (7.5)$$

Существует утверждение, называемое законом ионной силы, говорящее о том, что активность иона не зависит от состава растворенных электролитов, а определяется только *ионной силой*  $I$  раствора, равной

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\text{все ионы}} m_j z_j^2, \quad (7.6)$$

где  $m_j$  – моляльность иона,  $z_j$  – его заряд (в единицах заряда протона). Дебаем и Хюккелем была разработана теория поведения ионов в растворе, позволяющая рассчитать как индивидуальные, так и средние коэффициенты активности. Наиболее простой вариант теории приводит к следующим выражениям:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I} \quad (7.7)$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}, \quad (7.8)$$

где  $A$  – коэффициент, зависящий от природы растворителя и температуры,  $I$  – ионная сила раствора,  $z_+$  и  $z_-$  – заряды катиона и аниона. Для воды при  $25^\circ\text{C}$   $A = 0.509$ . Выражения (7.7) и (7.8) хорошо описывают экспериментальные данные при  $I < 0.01$ .

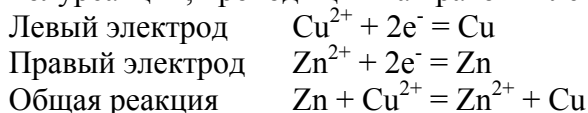
Благодаря наличию заряженных частиц растворы электролитов в полярных растворителях хорошо проводят электрический ток. Поскольку проводимость металлов обусловлена наличием электронов, а не ионов, проведение растворами электролитов тока обязано сопровождаться изменением заряда ионов, то есть окислением или восстановлением. Особенностью реакций, протекающих под действием электрического тока является то, что процессы окисления и восстановления разделены в пространстве, так как протекают на разных электродах. Благодаря этому возможен и обратный процесс – получение электрического тока в ходе протекания окислительно – восстановительной реакции. Электрод, на котором происходит окисление, называется *анодом*; электрод, на котором происходит восстановление, называется *катодом*.

Для гальванического элемента принята следующая форма записи (на примере элемента Даниэля)



где вертикальная линия  $|$  обозначает границу раздела фаз, а двойная вертикальная линия  $||$  – солевой мостик. Гальванический элемент принято записывать так, чтобы анод находился слева.

Электродные полуреакции принято записывать как реакции восстановления, поэтому результирующий процесс в гальваническом элементе равен разности полуреакций, проходящих на правом и левом электродах:



Потенциал электрода, на котором протекает полуреакция  $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$  рассчитывается по уравнению Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (7.9)$$

где  $a_{\text{Ox}}$  и  $a_{\text{Red}}$  – активности окисленной и восстановленной форм,  $E^0$  – стандартный электродный потенциал (при  $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$ ),  $n$  – число электронов, участвующих в полуреакции,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $F$  – число Фарадея, равное заряду одного моля протонов (96485 Кл/моль). При  $25^\circ\text{C}$  уравнение (7.9) записывается так

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (7.10)$$

Стандартные электродные потенциалы измеряются относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принят равным нулю при любой температуре.

Электродвижущая сила гальванического элемента равна разности потенциалов правого и левого электродов

$$\varepsilon = E_n - E_k \quad (7.11)$$

Если ЭДС элемента положительна, то реакция (так, как она записана в элементе) протекает самопроизвольно. Если ЭДС отрицательна, то самопроизвольно протекает обратная реакция. Стандартная ЭДС равна разности стандартных потенциалов:

$$\varepsilon^0 = E_n^0 - E_k^0 \quad (7.12)$$

Электродвижущая сила связана с энергией Гиббса протекающей в элементе реакции следующим соотношением

$$\Delta G = -nF\varepsilon, \quad (7.13)$$

где  $n$  – число электронов, переносимых в ходе реакции,  $\varepsilon$  – ЭДС элемента,  $F = 96485$  Кл/моль – число Фарадея, равное заряду 1 моль протонов.

Рекомендованная литература

- [1] Еремин В.В. Каргов С.И. Успенская И.А. Кузьменко Н.Е. Лунин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи. “Экзамен” Москва, 2005
- [2] П. Эткинс Физическая химия “Мир” Москва 1980
- [3] И. Пригожин, Р.Дефей Химическая термодинамика “Logmans, Green and Co”, Лондон - Нью-Йорк – Торонто, 1954
- [4] Еремин В.В. Теоретическая и математическая химия. “МЦНМО”, Москва, 2007