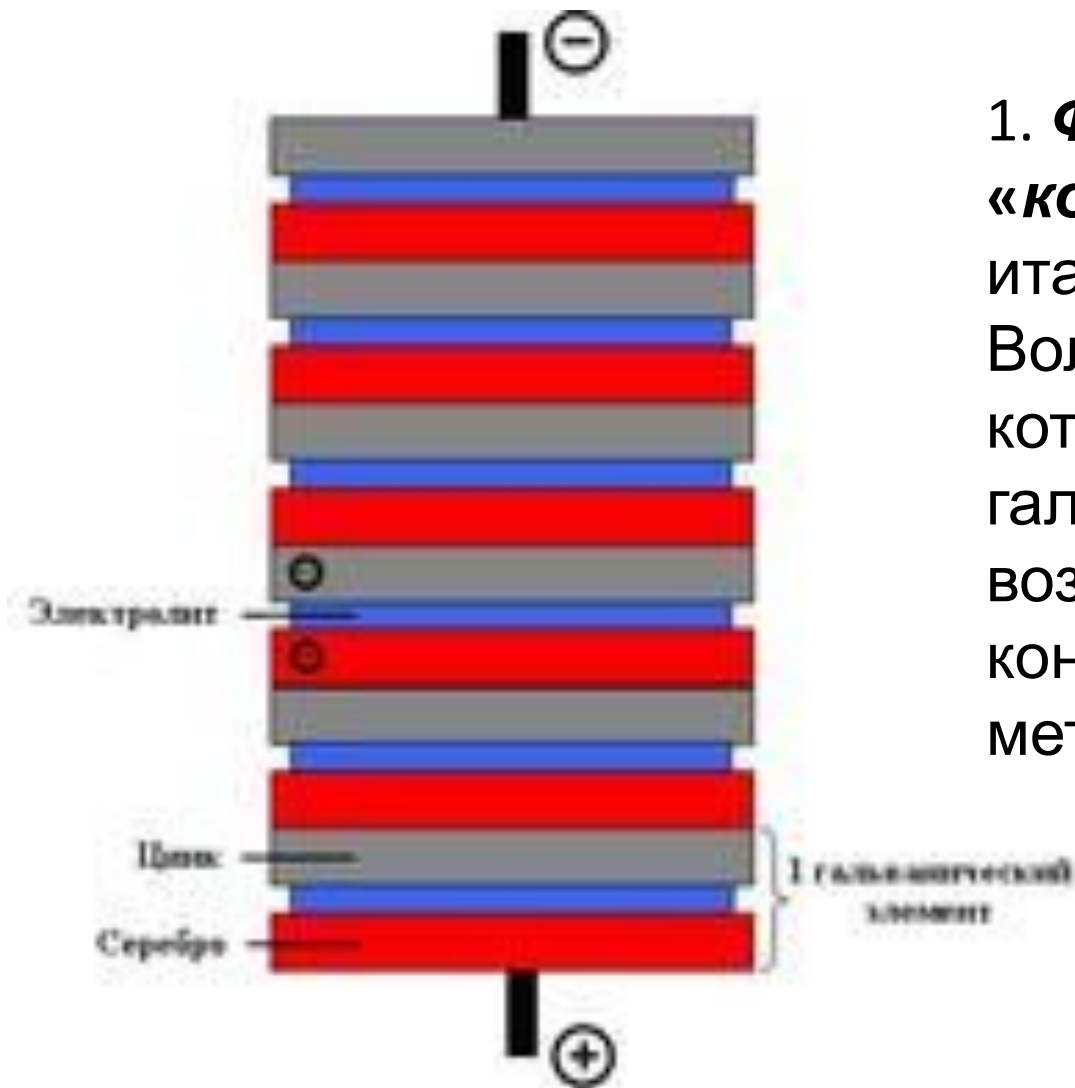


РАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Теория возникновения электродного потенциала Нернста



1. *Физическая или «контактная»* теория итальянского физика Вольта (1799 г), согласно которой ЭДС гальванического элемента возникает вследствие контакта двух разных металлов.

2. **Химическая** теория ЭДС (1857 г. Де-ля-Рив), согласно которой источником электрической энергии являются химические реакции на границе металл-раствор.

Химическая теория ЭДС наиболее полно развита в работах Нернста и Оствальда в конце 19 века (1890 г.).

Теория **Нернста** получила название осмотической теории. Она основывается на трех принципах:

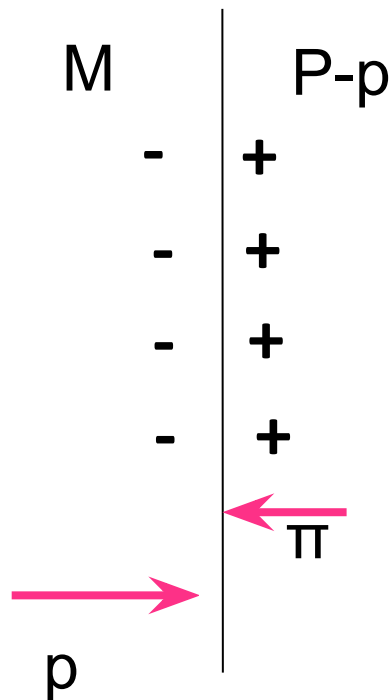
- Электродный потенциал является скачком потенциала на границе металл-раствор, а ЭДС равна алгебраической сумме электродных потенциалов.
- Электродный потенциал возникает в результате обмена ионами между металлом и электролитом.
- Движущими силами обмена являются осмотическое давление растворенного вещества (π) и электролитическая упругость растворения металла (p).

То есть **теория Нернста отвечала на вопрос где и почему возникает скачок потенциалов.**

Нернст получил качественную картину возникновения скачка потенциала на границе металл-раствор и вывел количественную зависимость величины этого скачка от состава раствора. Он рассмотрел три возможных случая при контакте между металлом и раствором, содержащим ионы металла.

- Если осмотическое давление раствора π больше электролитической упругости растворения p – в этом случае ионы из раствора переходят на металл.
- Если $p > \pi$ – металл растворяется.
- Если $p = \pi$ – переходы равновероятны.

Ионы – частицы заряженные, поэтому их преимущественный переход в одну какую-либо фазу приведет к возникновению заряда поверхности, а следовательно и скачка потенциала. Возникший скачок потенциала тормозит преимущественный переход ионов, так что, в конце концов, переходы в обоих направлениях будут равновероятны, а значение скачка потенциала будет равновесным.



При равновесии $RT \ln \frac{p}{\pi} = -zF\varepsilon$

Отсюда $\varepsilon = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{p}{\pi}$

Поскольку полагалось, что к растворам применимы законы идеальных газов, то $\pi = RTC$

$$\varepsilon = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{p}{RTC} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{p}{RT} + \frac{RT}{zF} \ln C$$

Если $C = 1$, то $\varepsilon = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{p}{RT} = \varepsilon^0$

– стандартный потенциал, зависящий от природы металла и от температуры.

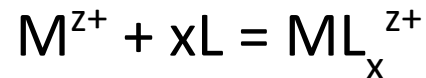
$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln C \quad \text{уравнение Нернста для электродного потенциала.}$$

Теория Нернста имела ряд недостатков:

- 1) физический смысл стандартного потенциала не ясен, поскольку не ясен смысл электролитической упругости растворения металла (p). Рассчитанная из формулы стандартного потенциала она могла принимать значения от 10^{-20} до 10^{40} .
- 2) стандартный потенциал является функцией только природы металла и не зависит от природы растворителя. На практике была установлена зависимость ε^0 от природы растворителя. В связи с этими недостатками возникла необходимость в пересмотре физических предпосылок теории.

Работы Писаржевского и Изгарышева

Теория электродного потенциала, учитывающая взаимодействие ионов с растворителем (сольватацию) была развита Писаржевским в 1912-14 г.



По Писаржевскому переход ионов металла в раствор совершается не за счет неясной электролитической упругости растворения, а за счет энергии взаимодействия ионов металла с растворителем. Следовательно, этот ***переход зависит не только от природы металла, но и от природы растворителя.*** Экспериментальные данные подтвердили этот вывод.

Стандартные потенциалы электродов в различных растворителях

электро Д	H ₂ O	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	HCOOH	NH ₃
Rb ⁺ /Rb	-2,93			-2,93	-2,93
Cs ⁺ /Cs	-2,93	-2,95		-2,92	-2,95
Zn ²⁺ /Zn	-0,76	-0,54	-0,39	-0,73	-1,53
Cd ²⁺ /Cd	-0,40	-0,23	-0,13	-0,23	-1,20
H ⁺ /H ₂	0	+0,20	+0,25	+0,52	-1,00
J ⁻ /J ₂	+0,54	+0,56	+0,55		+0,45
Ag ⁺ /Ag	+0,80	+0,96	+1,1	+0,69	-0,18

Установлено, что изменение электродного потенциала при переходе от одного растворителя к другому тем больше, чем меньше радиус и больше заряд иона, т.е. чем сильнее проявляется энергия взаимодействия иона с растворителем. Наоборот, потенциалы электродов, где в установлении равновесия участвуют крупные малозарядные ионы, меняются мало, например, потенциалы цезиевого, рубидиевого, йодного электродов.

При переходе от одного растворителя к другому меняется не только величина потенциала, но и порядок расположения электродов в таблице стандартных потенциалов. Из таблицы так же видно, что можно составить элемент из одинаковых электродов, но в разных растворителях и получить значительную величину ЭДС.

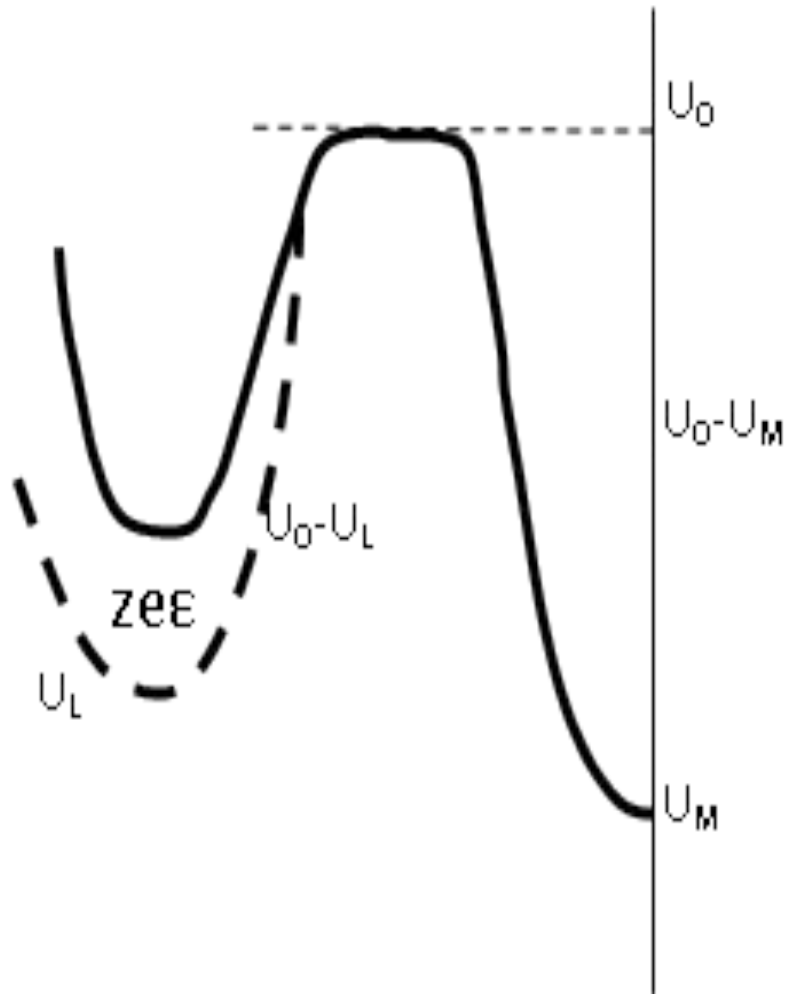
Указанные качественные представления Писаржевского о влиянии энергии сольватации на электродный потенциал в 1926-28 гг. были развиты Изгарышевым.

По ***Изгарышеву*** при переходе ионов из раствора в металл ионы теряют свою гидратную оболочку (необходим учет *энергии гидратации*).

Адсорбированные молекулы воды или другого растворителя взаимодействуют с ионами кристаллической решетки и при определенных условиях вырывают их, образуя гидратированные ионы (необходим учет *прочности связи ионов металла в кристаллической решетке*).

Изгарышев показал, что на основании его теории можно рассчитывать электродные потенциалы, однако строгих количественных расчетов им сделано не было.

Квантово-механическая теория электродного потенциала



Количественные расчеты электродного потенциала, сделаны Герни в 1932 году, он применил кинетический метод Батлера (метод потенциальных кривых).

Теория Герни показывает путь расчета стандартного потенциала – для этого надо знать энергию гидратации иона и энергию выхода иона из кристаллической решетки. На практике чаще решают обратную задачу – по величине стандартного потенциала рассчитывают энергию гидратации.

Термодинамический вывод уравнения для обратимой ЭДС и равновесного электродного потенциала

1878 г Гиббс и в 1882 г Гельмгольц развили представление о химической теории ЭДС, ими был дан термодинамический вывод этой теории.

В электрохимической системе обратимо при постоянной температуре и давлении протекает реакция:



Изменение свободной энергии системы равно максимальной полезной работе – в данном случае – электрической.

$$\Delta G = W_{\max} = - zFE$$

С другой стороны изменение свободной энергии системы определяется изменением химического потенциала:

$$G = \sum v_i \mu_i,$$

где $i > 0$ для конечных веществ и $i < 0$ для начальных веществ.

$$\Delta G = \sum v_{\text{кон}} \mu_{\text{кон}} - \sum v_{\text{нач}} \mu_{\text{нач}}$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i^0 + RT \sum v_i \ln a_i$$

Если $\prod a_i = 1$, то $\Delta G = \sum v_i \mu_i^0 = \Delta G^0$

$$\ln \frac{\prod a_{\text{кон}}^{v_{\text{кон}}}}{\prod a_{\text{нач}}^{v_{\text{нач}}}}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT$$

При достижении равновесия $\Delta G = 0$, а активности - равновесные.

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_p.$$

$$\Delta G = - RT \ln K_p + RT \sum v_i \ln a_i.$$

$$- zFE = - RT \ln K_p + RT \sum v_i \ln \prod a_i$$

Выразим значение потенциала

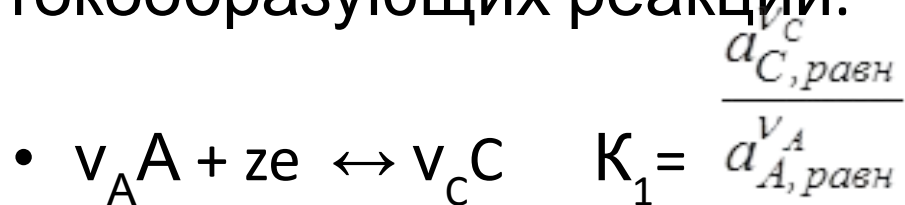
$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_p - \frac{RT}{zF} \ln \frac{Pa_{\text{кон}}^{V_{\text{кон}}}}{Pa_{\text{нач}}^{V_{\text{нач}}}} = \frac{RT}{zF} \ln K_p + \frac{RT}{zF} \ln \frac{Pa_{\text{нач}}^{V_{\text{нач}}}}{Pa_{\text{кон}}^{V_{\text{кон}}}} \quad (*)$$

Если активности всех участников реакции равны 1, то

$$E = RT/zF \ln K_p = E^0.$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{Pa_{\text{нач}}^{V_{\text{нач}}}}{Pa_{\text{кон}}^{V_{\text{кон}}}}$$

Основная особенность электрохимической реакции – пространственное разделение токообразующих реакций.



Расшифруем уравнение (*):

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_p + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\Pi a_{\text{нач}}^V}{\Pi a_{\text{кон}}^V} =$$
$$= \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{C, \text{равн}}^{V_C}}{a_{A, \text{равн}}^{V_A}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_A^{V_A}}{a_C^{V_C}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{D, \text{равн}}^{V_D}}{a_{B, \text{равн}}^{V_B}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_B^{V_B}}{a_D^{V_D}} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

Первое и второе слагаемые относятся к одному электроду (ε_1), а третье и четвертое – к другому (ε_2). Экспериментально можно определить лишь общее значение E , но не потенциал каждого электрода в отдельности. Значениям ε_1 и ε_2 можно приписать любые значения. Для устранения этой неопределенности необходимо потенциал какого-то электрода принять равным нулю и потенциалы других электродов измерять относительно него. Нернст предложил считать условным нулем потенциал водородного электрода при концентрации ионов водорода в растворе, равной 1 и давлении газа водорода, равном 1 атм.