



Химическое и электрохимическое равновесие

Константы реакций. Смещение
равновесия.

Равновесие



Химический потенциал



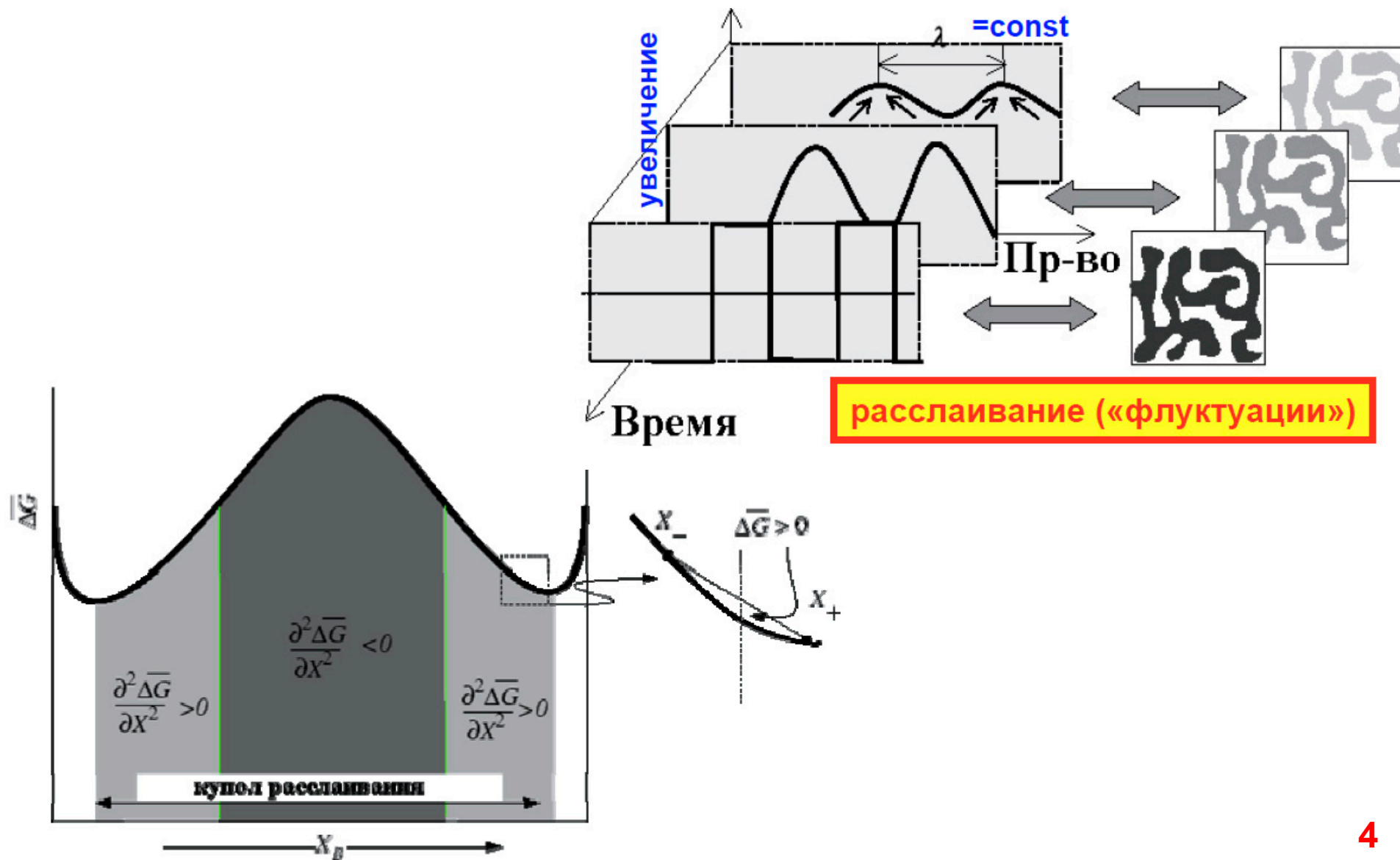
$$G = \sum_i (\mu_i^{0'} + RT \ln x_i) n_i$$

$\mu_i^{0'}$ – стандартный потенциал

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_1} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_1} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_1} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_1}$$

Химический потенциал вещества (1) равен мольному приращению изобарного потенциала смеси при добавлении к ней i -го компонента (*объем смеси велик или добавка мала, парциальный мольный изобарный потенциал*), (2) показывает тенденцию (выражает количественно при обратимом процессе) перейти из одного состояния в другое.

Концентрационный контраст



Уравнение Ван-дер - Ваальса



$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT,$$

Поправка a учитывает силы притяжения между молекулами (давление на стенку уменьшается, т.к. есть силы, втягивающие молекулы приграничного слоя внутрь), поправка b — силы отталкивания (из общего объёма вычитаем объём, занимаемый молекулами).

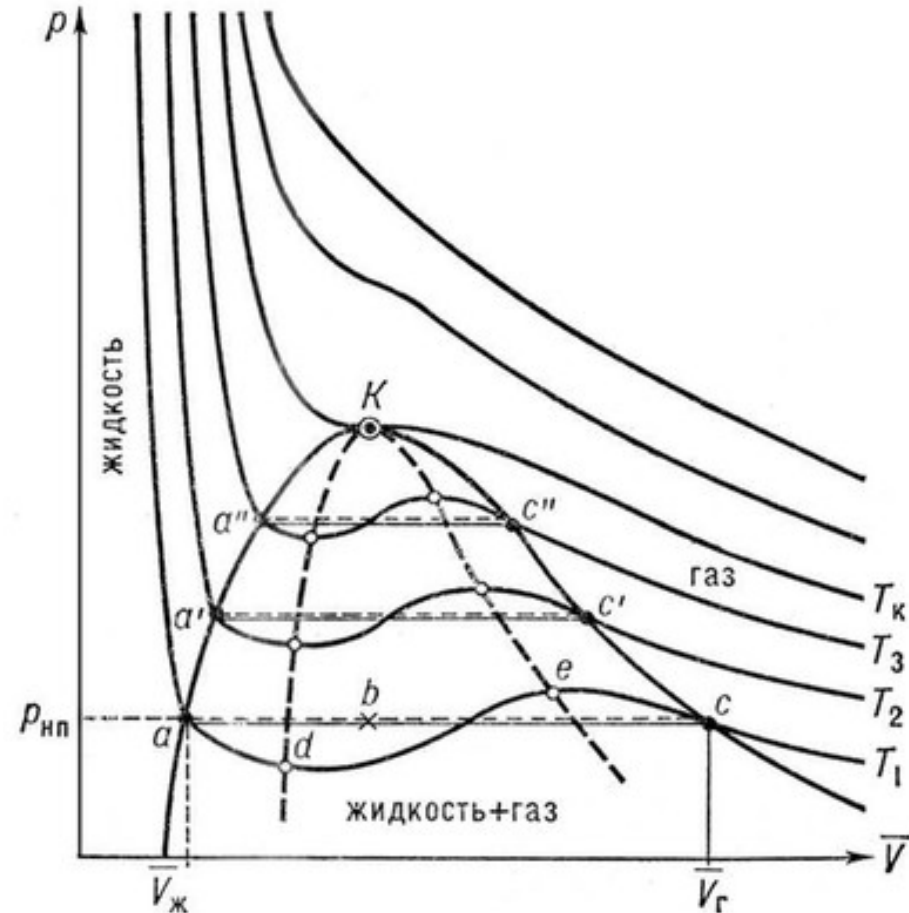


Диаграмма состояния вещества в координатах объем — давление: T_1 , T_2 , T_3 , T_c — изотермы, рассчитанные по уравнению Ван-дер-Ваальса; K — критическая точка. Линия dke («спинодаль») очерчивает область неустойчивых состояний.

Реальные системы



Формализм: “реальные”, «кажущиеся», «проявляющиеся» концентрации и парциальные давления, отклонения от идеальности (учет взаимодействий) – «активности»

(Льюис, 1901)

$$\mu_i = (\mu_i^{0'})_{a=1} + RT \ln a_i$$

- Фугитивность (газы): $(f_i)_{p \rightarrow 0} = x_i P$, $f_i = \gamma_i p_i$

- Активность (растворы): $(a_i)_{c \rightarrow 0} = c_i$, $a_i = \gamma_i c_i$

γ - коэффициент активности/фугитивности

$\ln(a) = (\mu_i - \mu_i^0)/(RT)$, a – активность,

Чистый газ: $a = p / p^0$,

растворитель: $a=1$,

твердые фазы в присутствии г/о: $a \sim 1$ (часто)

раств.в-во (разб.): $a \sim c$,

смесь газов (низк. давл.): p_i/P

Выбор стандартного состояния



$$\mu_i = (\mu_i^{0'})_{a=1} + RT \ln a_i$$

Выражение для химического потенциала, определяющее активность, должно иметь такой выбор стандартного состояния, чтобы это выражение оставалось обобщением классической теории идеальных растворов и полностью охватывало эту теорию. В стандартном состоянии и при приближении к нему активность должна совпадать с мольной долей компонента.

При переходе к разбавленным растворам уменьшение концентрации растворенного вещества не должно сопровождаться ни энергетическим эффектом, ни изменением парциального мольного объема, ни другими проявлениями межмолекулярного взаимодействия.

Для растворителя $a_1 \sim X_1$ при $X_1 \sim 1$

Для растворенного вещества $a_2 \sim X_2$ при $X_1 \sim 0$

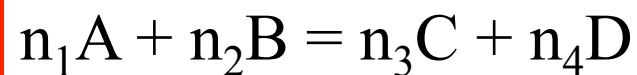
Методы расчета активностей



- Распределение компонента между несмешивающимися жидкостями
- По (изменению) давления пара над жидкостью
- По понижению температуры замерзания растворов
- По формулам теории электролитов
- По электродвижущей силе
- ...

Активность входит во ВСЕ основные выражения (химической термодинамики и не только).

Равновесие в реакции



$$n_1 \mu_A + n_2 \mu_B = n_3 \mu_C + n_4 \mu_D,$$

где μ_i — химический потенциал соответствующего реагента.

Химический потенциал моля идеального газа определяется соотношением:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i,$$

в котором μ_i° — химический потенциал компонента «i» при данной температуре и 1 атм (стандартный химический потенциал), т.е. μ_i° является постоянной величиной при постоянной температуре.

$$\begin{aligned} n_1 (\mu_A^\circ + RT \ln p_A) + n_2 (\mu_B^\circ + RT \ln p_B) = \\ = n_3 (\mu_C^\circ + RT \ln p_C) + n_4 (\mu_D^\circ + RT \ln p_D). \end{aligned}$$

Или

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{p_C^{n_3} \cdot p_D^{n_4}}{p_A^{n_1} \cdot p_B^{n_2}} \right),$$

где $\Delta_r G^\circ = (n_3 \mu_C^\circ + n_4 \mu_D^\circ) - (n_1 \mu_A^\circ + n_2 \mu_B^\circ)$ — стандартная функция Гиббса химической реакции; $\Delta_r G = (n_3 \mu_C + n_4 \mu_D) - (n_1 \mu_A + n_2 \mu_B)$ — функция Гиббса химической реакции.

Изотерма химической реакции



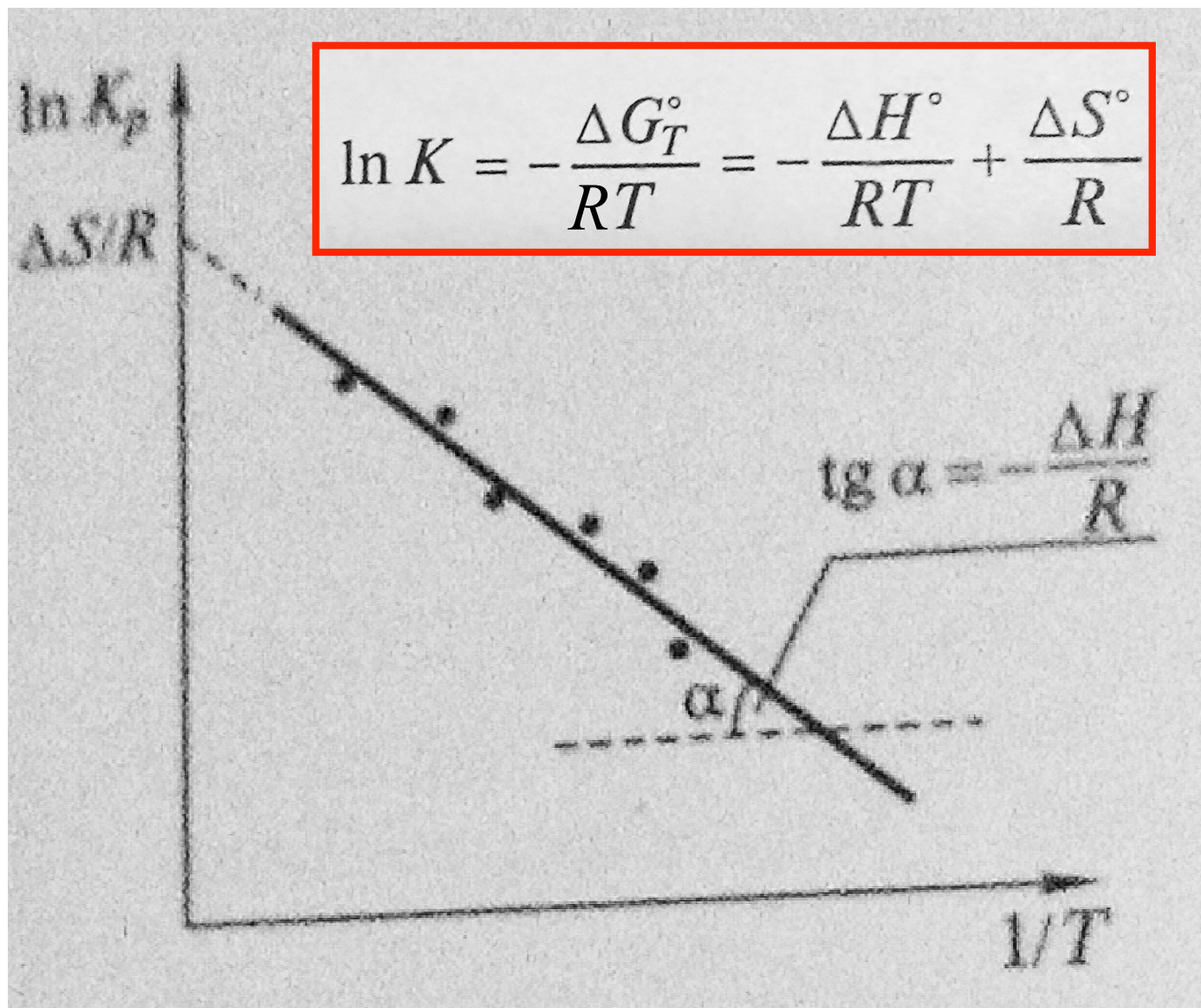
Закон
действующих масс,
Гульдберг-Вааге:

$$e^{-\sum_{i,j} \mu_k^0 \nu_k / RT} = K^0 = \frac{(p_{B1}^*)^{\nu_1'} * \dots}{(p_{A1}^*)^{\nu_1} * \dots}$$

Изотерма
реакции
Вант-Гоффа:

$$(\Delta_r G)_{p,T} = -RT \ln K^0 + RT \ln \frac{(p_{B1}^*)^{\nu_1'} * \dots}{(p_{A1}^*)^{\nu_1} * \dots}$$

Температурная зависимость константы



Полезные уравнения



$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G_j - G_i}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = - \left(\frac{H_j}{T^2} - \frac{H_i}{T^2} \right)$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

- Уравнение Гиббса – Гельмгольца позволяет предвидеть изменение энергии Гиббса реакции от температуры
- Уравнение изобары реакции (Вант-Гоффа) позволяет анализировать влияние температуры на смещение химического равновесия

Принцип смещения равновесий



Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то из направлений процесса, течение которого ослабляет влияние произведенного воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении (А.Л.Потылицын, 1880; Вант-Гофф, 1883; Ле-Шателье, 1885; Браун, 1886)

Внешнее воздействие	K	Изменение состава реакционной смеси	Примечание
Увеличение температуры	Изменяется	В сторону эндотермического процесса	Влияние тем больше, чем больше $ \Delta H $
Увеличение давления	Не изменяется	В сторону уменьшения объема газообразных веществ	Важно для реакций с участием газообразных веществ
Увеличение концентрации исходных веществ	Не изменяется	В сторону образования продуктов реакции	Имеет большое значение для реакций в растворе
Уменьшение концентрации продуктов реакции	Не изменяется	В сторону образования продуктов реакции	Имеет большое значение для реакций в растворе

Экспериментальное определение констант равновесия



- Статистические методы - достижение равновесия при постоянной температуре, закалка, анализ
- Динамические методы (для быстрых реакций) – использование *in situ* (физических: спектральных и пр.) методов анализа
- Измерение давления – изменение числа молей g / o реагентов (при постоянном объеме)... Или, например, измерение плотности (при постоянном давлении).
- Прямое измерение парциального давления – использование мембран и специальных датчиков
- Измерение теплопроводности
- Измерение э.д.с.
- Расчет и моделирование

Уравнение Нернста



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \xrightarrow{298\text{K}} E = E^0 + \frac{0.06}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$



$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \lg \frac{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots}{[M]^m \cdot [N]^n \cdot \dots}$$

Особенности



- В достаточно разбавленных водных растворах концентрацию воды можно считать величиной постоянной, поэтому она не фигурирует в знаменателе дроби, но в неявном виде входит в состав константы E^0 .
- Если окислительно-восстановительная система включает в себя малорастворимое вещество, то его концентрация, будучи также величиной постоянной, не включается в логарифмический член уравнения Нернста.
- Для металлических электродов, то есть для окислительно-восстановительных систем, представляющих собой металл, контактирующий с раствором, содержащим катионы этого же металла, уравнение Нернста включает только концентрацию катионов металла в растворе.
- Если окислительно-восстановительная система включает в себя малорастворимый в воде газ (H_2 , O_2 , N_2 и т.д.), то в уравнение Нернста входит не концентрация этого газа, а его парциальное давление.

Определения



- Электрод, на котором при работе гальванического элемента протекает процесс окисления, называется *анодом*, электрод, на котором идет процесс восстановления – *катодом*. При схематическом изображении гальванических элементов слева записывают анод, справа – катод (стандартный водородный электрод всегда записывают слева).

Стандартный водородный электрод



- Значения электродных потенциалов определяются относительно некоторого электрода, потенциал которого условно принят за нулевой. Таким эталонным электродом выбран водородный в стандартных условиях. Его устройство таково: платиновый электрод, покрытый мелкодисперсной платиной (платиновой чернью), погруженный в раствор серной кислоты с активностью ионов водорода $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, обдувается струей газообразного водорода под давлением 100 кПа (1 атм).
- $\text{H}_2 = 2\text{H}_{\text{адс}}(\text{Pt}) = 2\text{H}^+ + 2\text{e}$
- Потенциал = 0, если $a(\text{H}^+) = 1!$



$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2},$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = -2,303 \frac{RT}{F} \text{pH}.$$

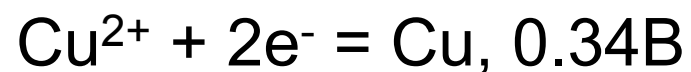
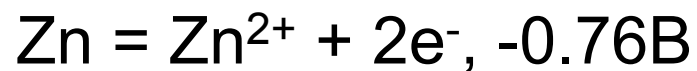
Стандартные электродные потенциалы E_{298}° (В)



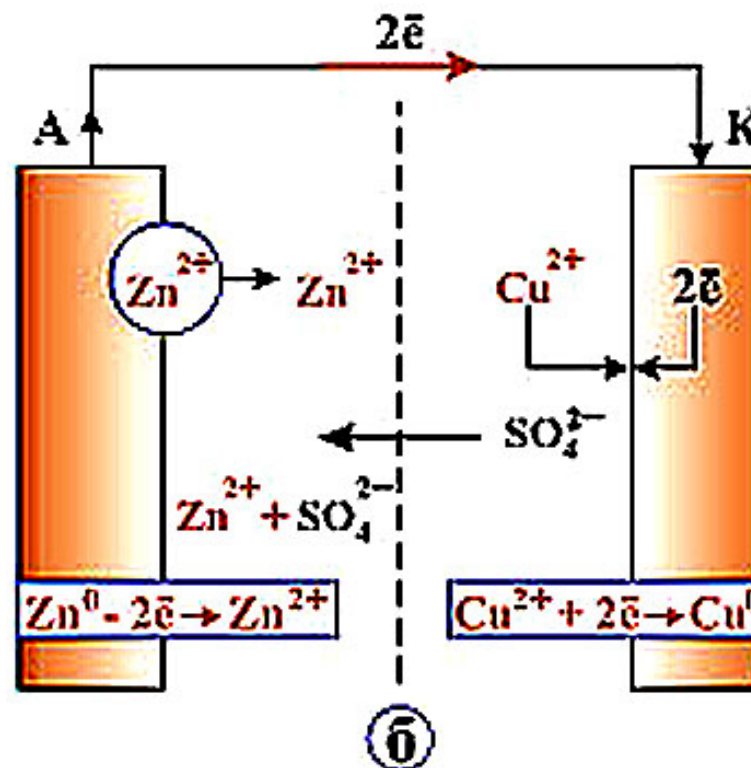
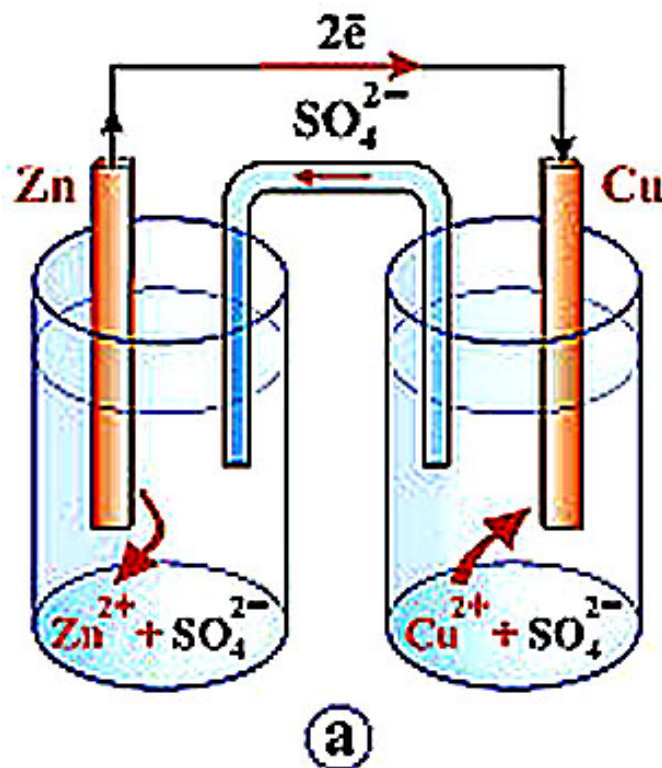
В водных растворах

	E_{298}° , В
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3,01
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Rb}$	-2,98
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,92
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,34
$\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0,40
$\text{I}_{2(\text{K})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0,54
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0,54
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,59
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1,70
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HF}_{(\text{p})}$	3,06

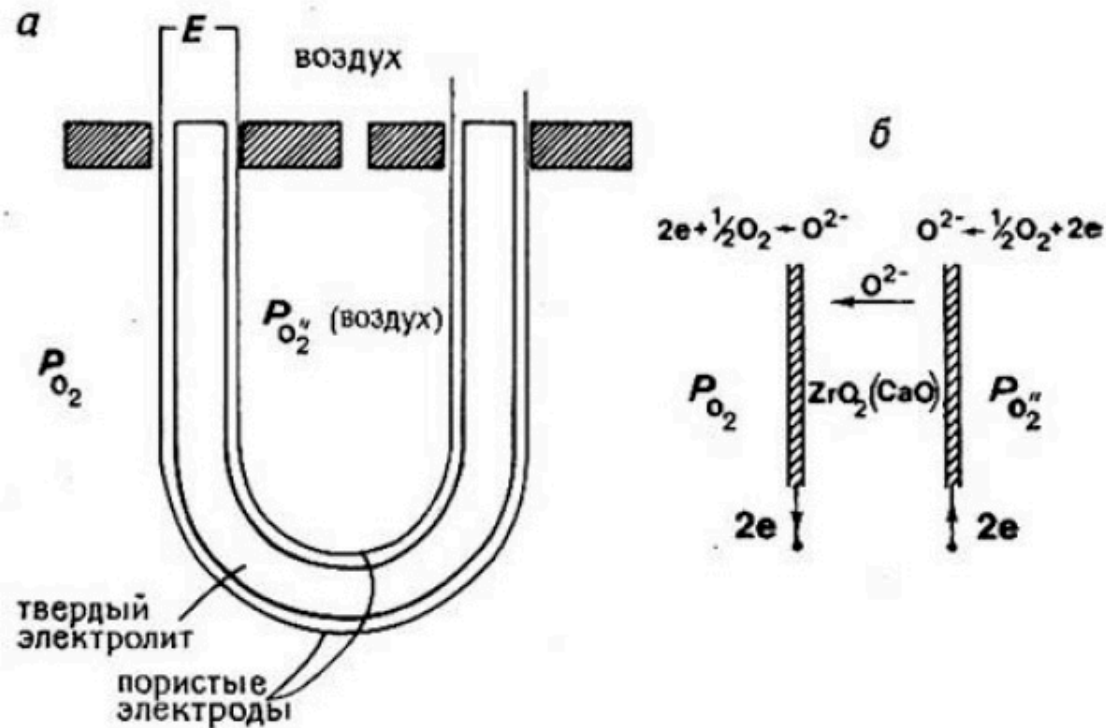
Гальванический элемент (Даниэля-Якоби)



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



Применение

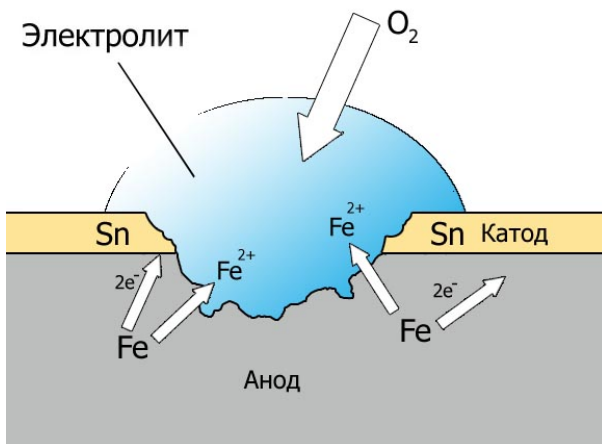
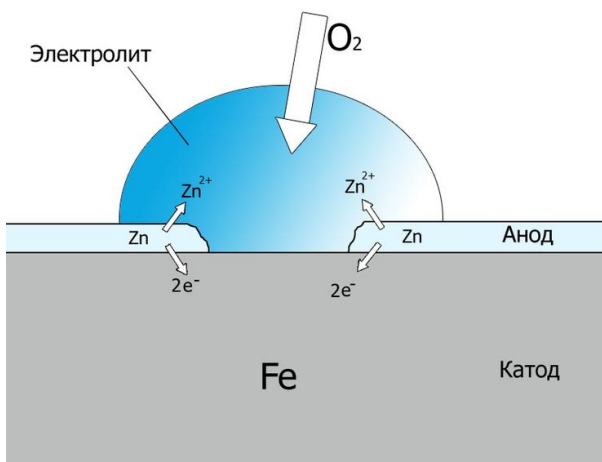


Кислородная концентрационная ячейка с твердым электролитом из стабилизированного диоксида циркония.

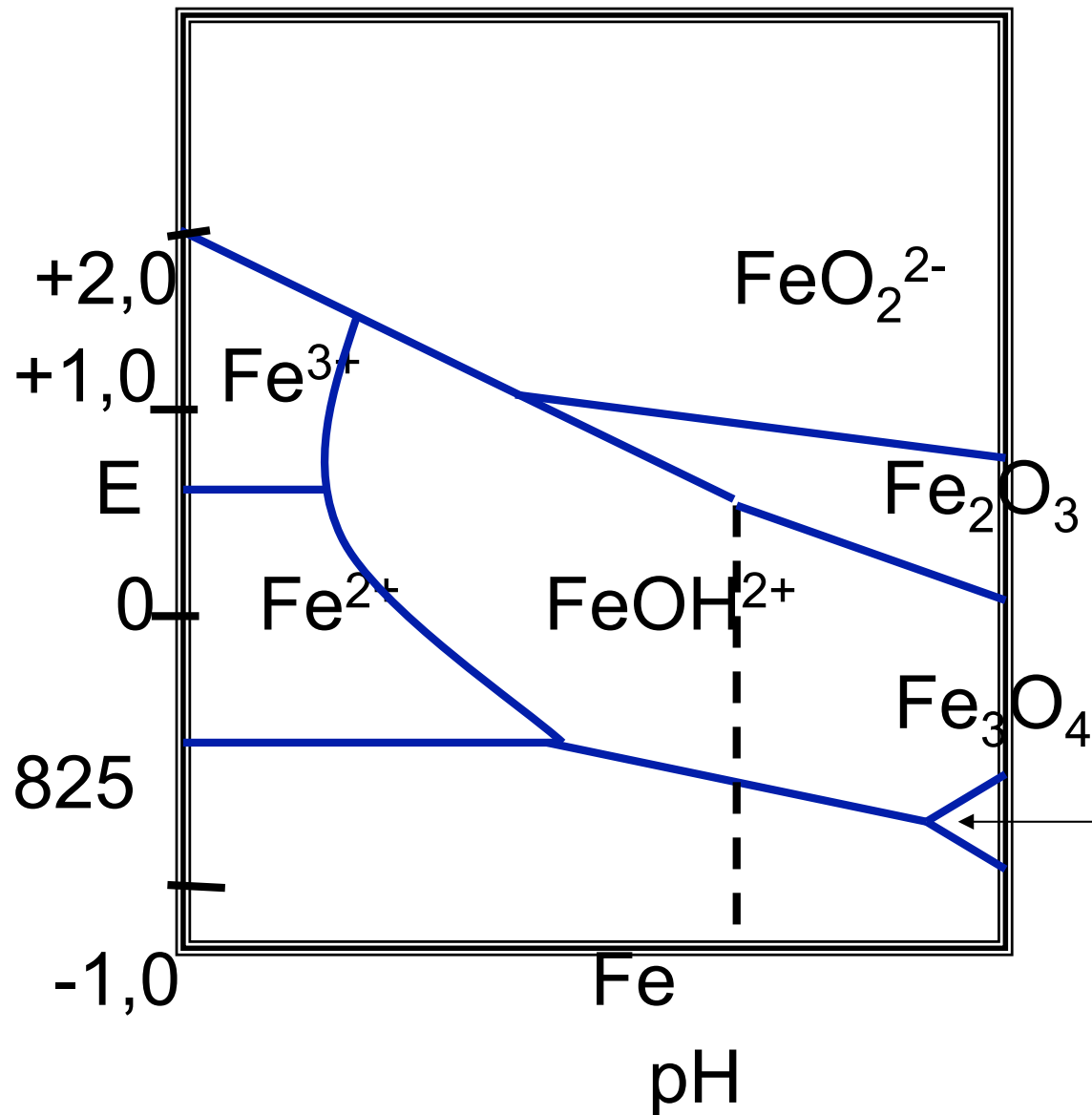
$$V = (RT/4F) \ln\left[\frac{P_{O_2}(\text{эталон})}{P_{O_2}(\text{образец})}\right]$$

p_{O_2} в анализируемой газовой атмосфере может быть определено из измеряемой э.д.с. по уравнению Нернста. Из-за низкой величины ионной проводимости диапазон рабочих температур может быть выше 650 °С.

Коррозия металла



Диаграммы Пурбе



Диаграммы E – pH с учетом всех форм существования ионов в растворе.

Справочник химика т. III, стр. 775 –

$FeOOH^-$

Магнитные наночастицы

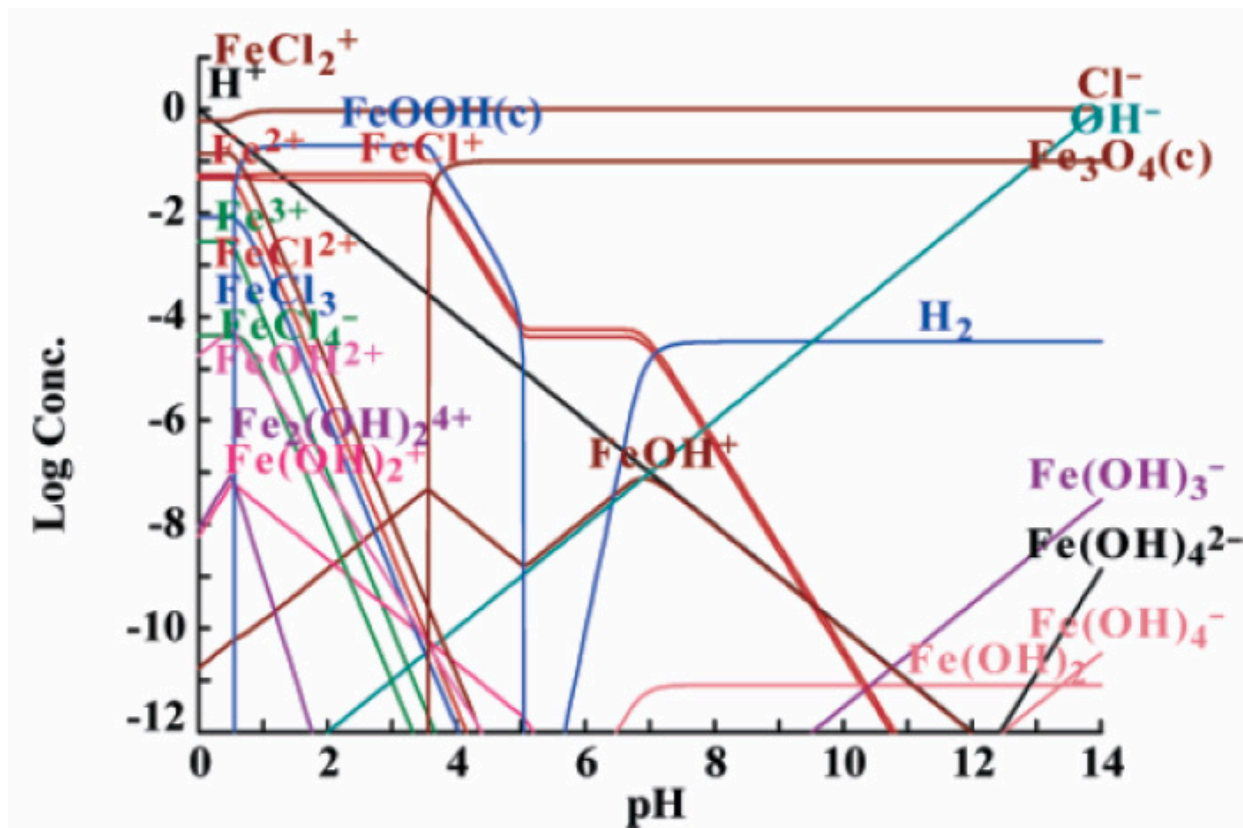
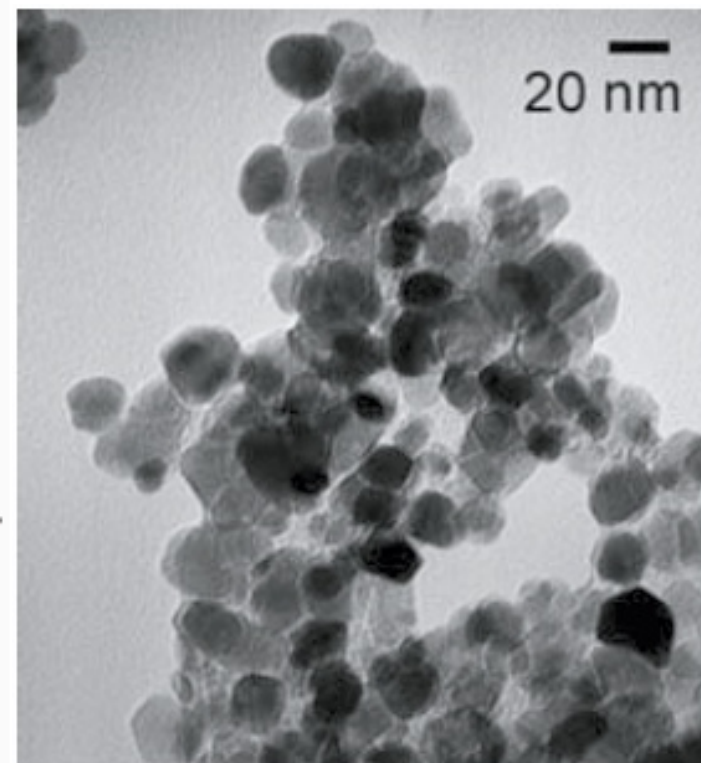
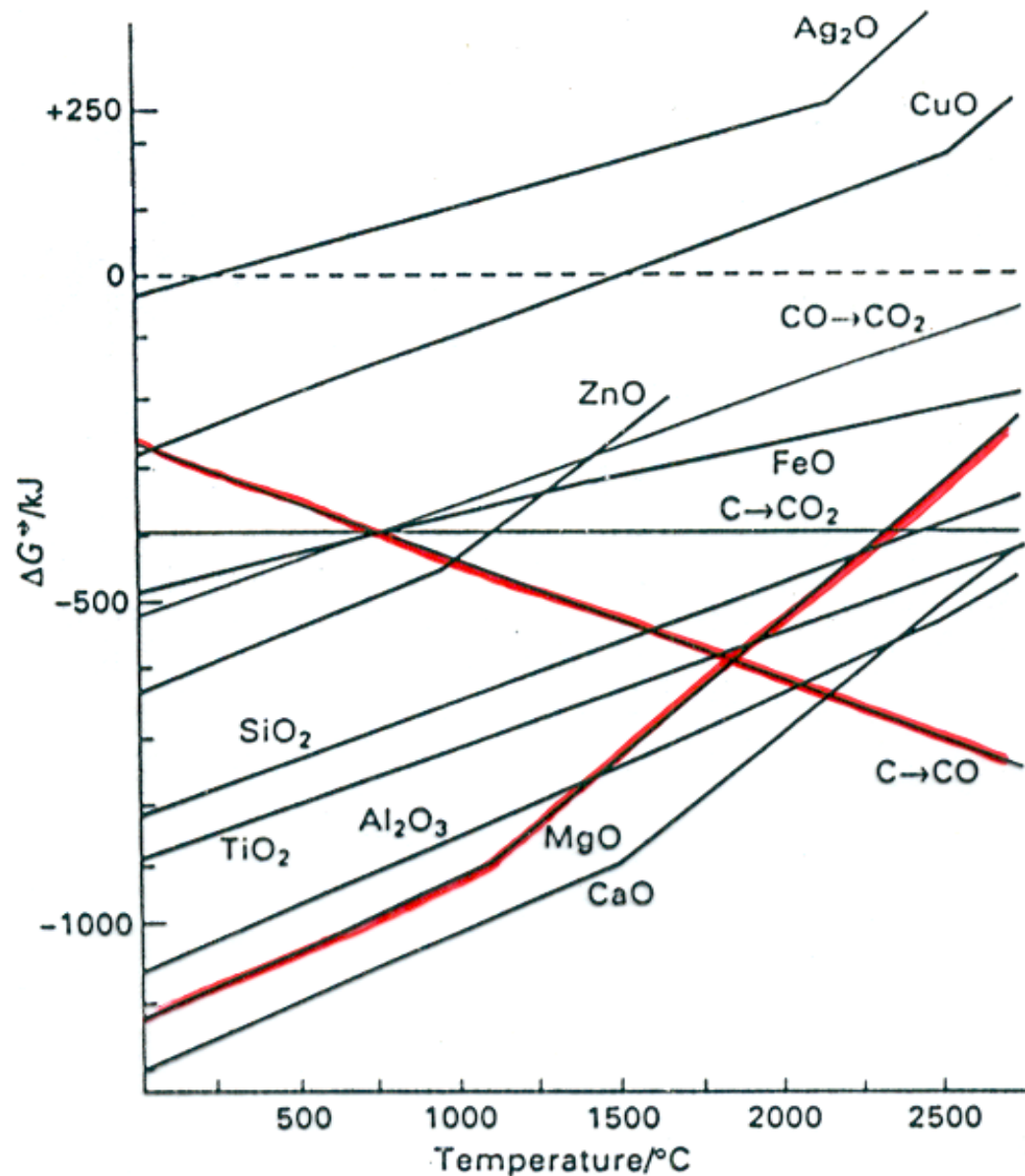


Figure 2. Thermodynamic calculations of the concentrations of all Fe^{2+} and Fe^{3+} species formed at different solution pHs. Initial conditions are $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0.2 \text{ M}$, and $[\text{Cl}^-] = 1.0 \text{ M}$.



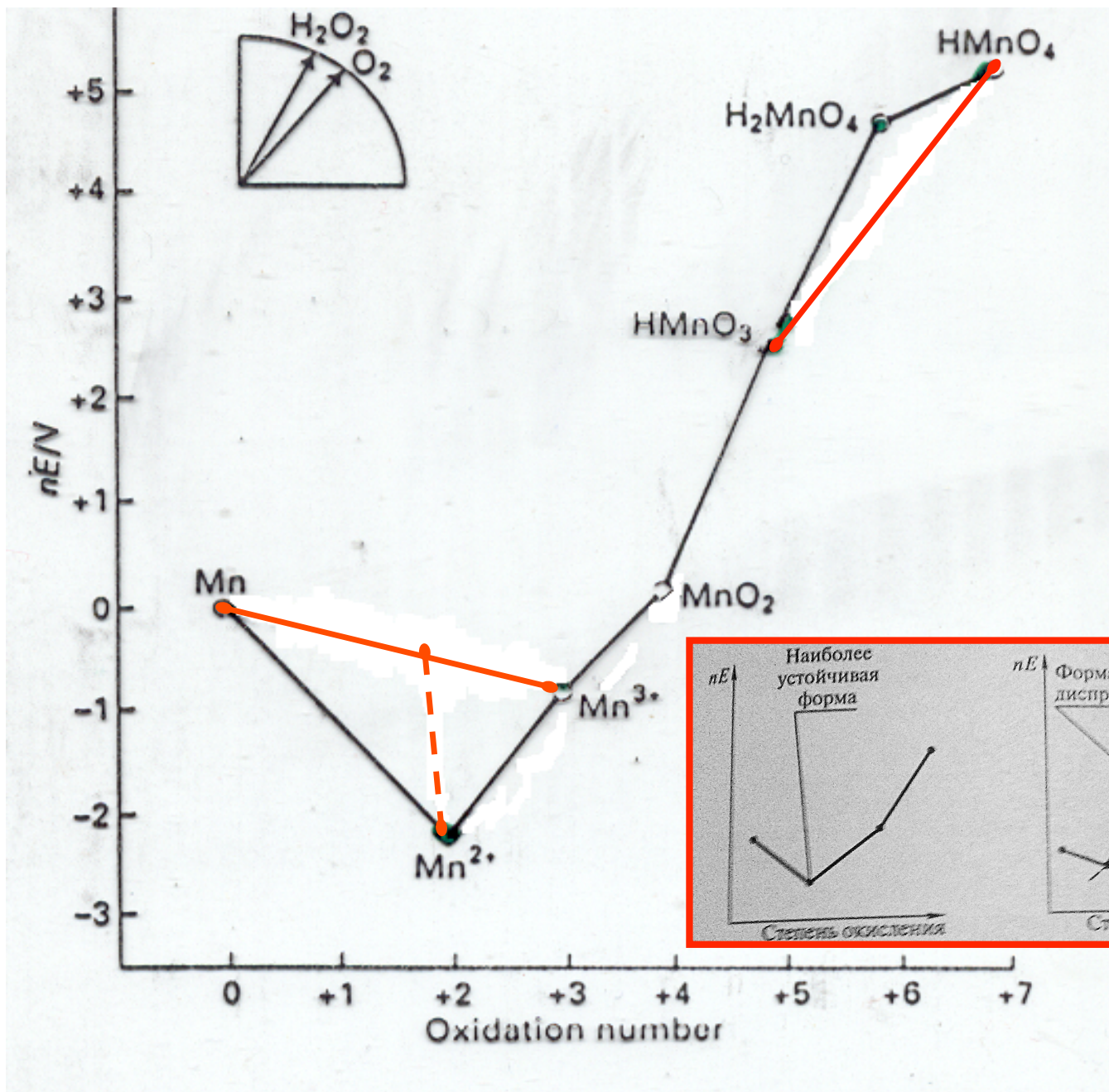
- (суперпара)магнетизм
- биологическая совместимость
- размер 10-50 нм
- контроль формы

Диаграмма Элингхама

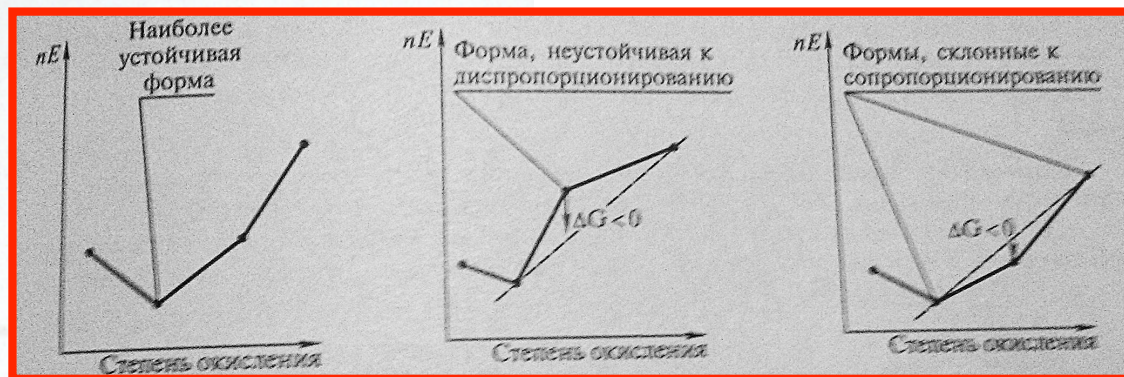


- Диаграмма характеризует зависимость стандартных энергий Гиббса образования оксидов от температуры.
- Предполагают при этом, что стандартные энтальпии и энтропии образования от температуры не зависят.
- Изломы соответствуют фазовым переходам (температурам плавления оксидов, например).

Диаграмма Фроста



- Диаграммы окислительных состояний:
- Определение наиболее устойчивой степени окисления
 - Диспропорционирование
 - Продукты реакций
 - RedOx способность



Вместо заключения



- Расчет констант равновесия является одним из самых востребованных приложений термодинамики к химическим процессам
- Использование понятие «активность» необходимо для того, чтобы избежать применения сложных уравнений, учитывающих различные межмолекулярные взаимодействия
- Электрохимический подход позволяет напрямую не только использовать энергии химических реакций, но и проводить анализ установившихся равновесий
- Существующие диаграммы Пурбе и др. позволяют графически анализировать возможности протекания процессов в том или ином направлении