

---

# Физическая химия

## Электрохимия (лекции, #1)

Профессор, доктор химических наук  
Чуриков Алексей Владимирович

---

---

# Ссылки на электронные лекции по курсу «Физическая химия, 2 часть. Электрохимия» на сайте СГУ

- **Здесь**

<http://www.sgu.ru/node/23910>

**или здесь:**

<http://www.sgu.ru/faculties/chemical/departments/phys/personal/churikov.php>

---

**Изложение данного курса соответствует специальности 020101 «Химия» и направлению 020100.**

**Основная литература:**

**«Электрохимия». М.: Изд-во «Химия», 2001 г – 624 с.  
Авторы - Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина,  
(Химический факультет Московского государственного  
университета, кафедра электрохимии)**

- **Дополнительная литература:**
- **А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. Физическая химия. М.: Изд-во «Химия», 2003 г – 527 с.**
- **Ф. Миомандр. «Электрохимия». М.: Изд-во «Техносфера», 2008 г – 360 с.**

---

## Электрохимия – часть физической химии.

Электрохимия занимается изучением закономерностей взаимного превращения химической и электрической энергии.

Круг явлений, рассматриваемых электрохимией: свойства систем, содержащих подвижные ионы; явления на границе раздела фаз, содержащих подвижные ионы (например, металл | электролит).

- Принято выделять разделы электрохимии:
- ✓ *Теория электролитов*
- ✓ *Электрохимическая термодинамика*
- ✓ *Электрохимическая кинетика*

Об электрохимии схематично можно сказать, что она изучает соотношение между химическими превращениями и протеканием электрического тока. Прикладная сфера электрохимии: батареи, аккумуляторы, топливные элементы, датчики, электролиз, коррозия, электроаналитическая химия, органическая электрохимия и др.

---

Возникновение электрохимии, изучающей свойства и закономерности электрохимических цепей, связано с построением первой такой цепи. В 1791 г. итальянский естествоиспытатель Л. Гальвани, изучая физиологические свойства препарированной лягушки, случайно реализовал своеобразную электрохимическую цепь, состоящую из мышцы лягушки и двух различных металлов. В 1800 г. другой итальянский ученый А. Вольта сконструировал первый химический источник тока — «вольтов столб», который состоял из серебряных и оловянных электродов, разделенных пористыми прокладками, смоченными раствором соли. После этого события необычные свойства электрохимических цепей стали предметом изучения новой науки — электрохимии.

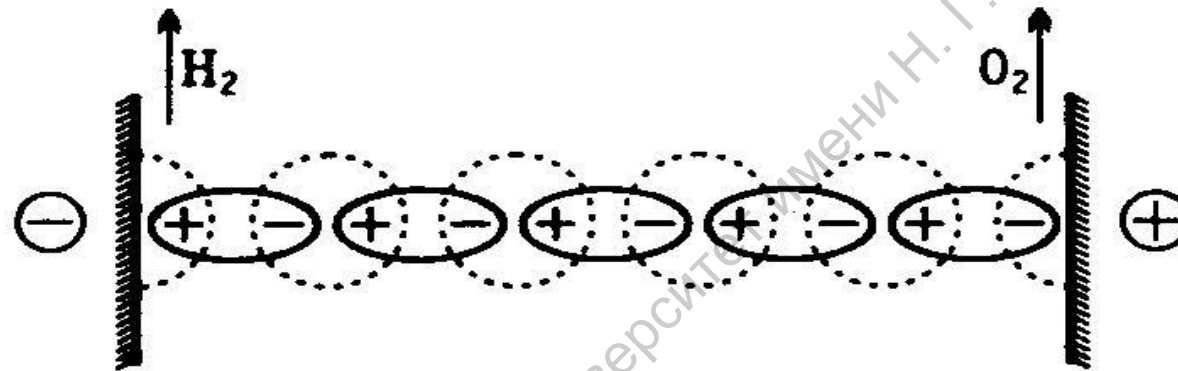
Итак, *электрохимия* — это раздел химической науки, в котором изучаются физико-химические свойства конденсированных ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов или ионов). Электрохимия, таким образом, охватывает все формы взаимодействия между подвижными заряженными частицами в конденсированных фазах как в состоянии равновесия, так и при протекании реакций на границе раздела и в объеме фаз.

### Вехи истории электрохимии

Год	Создатель	Страна	Открытие
1786	ГАЛЬВАНИ	Италия	«Животное» электричество
1800	ВОЛЬТА	Италия	Гальванический элемент и электролиз воды
1807	ДЭВИ	Великобритания	Натрий
1812	БЕРЦЕЛИУС	Швеция	Электрохимическая теория химических реакций
1834	ФАРАДЕЙ	Великобритания	Законы электролиза
1836	ДАНИЭЛЬ	Великобритания	Гальванический элемент с деполяризатором
1859	ПЛАНТЕ	Франция	Свинцовый аккумулятор
1866	ЛЕКЛАНШЕ	Франция	Гальванический элемент с соевым раствором $Zn-MnO_2$
1886	МУАССАН, ЭРУЛЬ	Франция Франция	Получение фтора
1886	ХОЛЛ	США	Получение алюминия
1888	НЕРНСТ	Германия	Закон электрохимических равновесий
1920	ГЕЙРОВСКИЙ	Чехословакия	Полярография
1924	БАТЛЕР, ФОЛЬМЕР	Великобритания Германия	Законы электрохимической кинетики

# Теория электролитов (ионика)

*Первая модель Теодора Гротгуса, 1805 г.*



## Механизм электропроводности по Гротгусу

Представив молекулы воды в виде диполей, Гротгус располагал их цепочкой между катодом и анодом электролизера. Далее он предполагал, что при электролизе положительный конец диполя воды, обращенный к катоду, отщепляется и из него образуется водород. Аналогичным образом происходит отщепление отрицательного конца диполя, обращенного к аноду, с образованием кислорода. После этого происходит перегруппировка положительных и отрицательных концов диполей в цепи, как это показано пунктиром. Получающаяся при этом новая цепь диполей оказывается ориентированной против внешнего электрического поля, и диполи поворачиваются.

# Дальнейшее развитие представлений об электролитической диссоциации

*Майкл Фарадей (законы электролиза, 1833 – 1834 гг.)*

- 1) Количество вещества, прореагировавшего на электродах, пропорционально пропущенному заряду.*
- 2) Масса продукта реакции пропорциональна его молярной массе / химическому эквиваленту.*

Объединяя оба закона, можно записать

$$n = \frac{Q}{F}$$

где  $n$  – число молей вещества,  $Q$  – заряд,  $F = 96485$  Кл/моль (Кл/г-экв) – постоянная Фарадея). Законы электролиза – следствие законов сохранения массы и заряда.

М. Фарадей ввел понятия «ЭЛЕКТРОЛИТ» (разлагаемый электричеством) и «ИОН» (скиталец).



# Отличия растворов электролитов и неэлектролитов

1) Разное осмотическое давление

$$\pi = icRT; \text{ где } i > 1 \text{ – изотонический коэффициент}$$

2) Разное давление пара над раствором

$$\Delta p = ic \frac{p_0 M_0}{1000}; \text{ где } i > 1$$

3) Разное понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения

$$\Delta T_{\text{зам}} = ic \frac{RT_{\text{пл}}^2 M_0}{1000 \Delta H_{\text{пл}}}; \quad \Delta T_{\text{кип}} = ic \frac{RT_{\text{кип}}^2 M_0}{1000 \Delta H_{\text{исп}}}; \text{ где } i > 1$$

4) Тепловой эффект реакции нейтрализации сильной кислоты сильной щелочью одинаков и равен  $\Delta H = -57.3$  кДж/моль

5) Существует параллелизм между каталитическим действием кислот и их электропроводностью

---

**Развитие представлений об  
электролитической диссоциации**

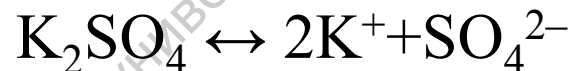
**Теория электролитической диссоциации  
Сванте Аррениуса (1887 г.)**

**Нобелевская премия по химии (1903 г.)**

---

## Основные положения теории Аррениуса:

- 1) При растворении молекулы неорганических и органических кислот, оснований и солей СПОНТАННО (самопроизвольно) диссоциируют на ионы, например:



Ионы представляют собой заряженные частицы, которые состоят из отдельных атомов или из группы атомов.

- 2) Диссоциация молекул на ионы всегда является неполной, некоторая доля ( $\alpha$ ) молекул электролита распадается на ионы; оставшаяся доля молекул ( $1 - \alpha$ ) не диссоциирует на ионы.

---

Чем определяется изотонический коэффициент  $i$   
по теории Аррениуса:

- $c$  – молярная концентрация электролита;
- $\nu$  – число ионов, образующихся из 1 молекулы;
- $\alpha$  – степень диссоциации;
- $i$  – изотонический коэффициент.

Следовательно, в растворе общая молярная концентрация  
растворенных частиц (молекулы + ионы) равна:

$$(1 - \alpha)c + \nu\alpha c = [1 + \alpha(\nu - 1)]c = i c$$

или

$$i = [1 + \alpha(\nu - 1)], \alpha > 0, \nu > 1$$

---

## Основные положения теории Аррениуса:

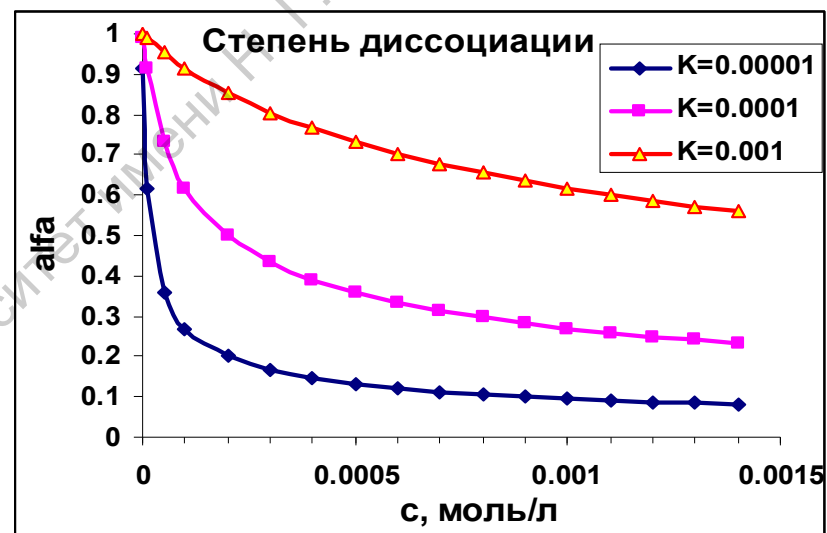
3) Электролитическая диссоциация  $MA \leftrightarrow M^+ + A^-$  подчиняется закону действующих масс:

$$[MA] = (1 - \alpha)c; \quad [M^+] = [A^-] = \alpha c.$$

По закону действующих масс получаем:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{K^2 + 4Kc} - K}{2c}$$



Это «закон разведения» (Вильгельм Оствальд, 1888 г, Нобелевская премия 1909 г.)

Это квадратное уравнение упрощается при большой концентрации:

- если  $c \gg K/4$ , то  $\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$ , т.е.  $\alpha \rightarrow 0$

и при малой концентрации:

- если  $c \ll K/4$ , то  $\alpha \approx 1$ .

---

## Дальнейшее развитие теории Аррениуса:

Создание теории кислот и оснований, теории кислотно-основного катализа (Йоханнес Брёнстед, 1923 г, 1929 г.)

Возникновение понятий константы диссоциации кислоты и основания  $K_d$ , показателя кислотности  $pK$ , ионного произведения воды  $K_w$ , показателя концентрации водородных ионов  $pH$ , константы устойчивости комплекса  $K_n$ , произведения растворимости малорастворимого соединения  $ПР$  и многих других понятий, необходимых в современной химии...

---

На основе теории Аррениуса Брэнстедом была сформулирована первая теория кислот и оснований, согласно которой кислотой (НА) является соединение, диссоциирующее на ионы водорода и кислотного остатка:

- $\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ ,
- основанием (МОН) является соединение, диссоциирующее на катионы металла и анионы гидроксила:
- $\text{MOH} \leftrightarrow \text{M}^+ + \text{OH}^-$ .
- Таким образом, реакция нейтрализации всегда сводится к взаимодействию ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Поэтому в разбавленных растворах сильных кислот и оснований реакция должна характеризоваться постоянством теплового эффекта независимо от природы кислоты и основания.
- Так как  $[\text{H}^+] = \alpha c$  и  $[\text{OH}^-] = \alpha c$ , то кажущиеся константы диссоциации кислоты ( $K_A$ ) и основания ( $K_B$ ) соответственно равны (закон разведения Оствальда):

$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad ; \quad K_B = \frac{[\text{M}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MOH}]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Или, решая квадратное уравнение,

$$[\text{H}^+] = \frac{\sqrt{K_A^2 + 4K_A c} - K_A}{2} \quad [\text{OH}^-] = \frac{\sqrt{K_B^2 + 4K_B c} - K_B}{2}$$

- Для слабых кислот и оснований (когда  $K_A \ll 4c$  или  $K_B \ll 4c$  )

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_A c};$$

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_B c}.$$

- Логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком, называется рН раствора (С. Сёренсен). Аналогично были введены показатели диссоциации кислоты и основания:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+], \quad \text{p}K_A = -\lg K_A; \quad \text{p}K_B = -\lg K_B.$$

- Применение теории Аррениуса к воде, которая относится к числу очень слабых электролитов и диссоциирует по уравнению  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ , позволяет записать

$$K' = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$



# Ионное произведение воды

Так как для воды  $\alpha \ll 1$ , а  $[\text{H}_2\text{O}]$  практически постоянна, то получаем:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K'[\text{H}_2\text{O}] = c^2\alpha^2,$$

где  $K_w$  — константа, которая зависит от температуры и называется *ионным произведением воды*.

Ниже приведены значения  $\text{p}K_w \equiv -\lg K_w$  при различных температурах:

$T, ^\circ\text{C}$	0	10	20	25	30	40	50	60
$-\lg K_w$	14,944	14,535	14,167	13,997	13,833	13,535	13,262	13,017

При 20–25 °С в первом приближении принимают  $\text{p}K_w \approx 14$ .

- Аналогично ионному произведению воды было сформулировано также понятие о *произведении растворимости*  $L_s$  для труднорастворимых соединений:

$$L_s = [\text{M}^{z+}]^{\nu+} [\text{A}^{z-}]^{\nu-}$$

---

# Недостатки теории Аррениуса

- Согласно теории Аррениуса, ионы представляют собой заряженные частицы, которые состоят или из отдельных атомов, или из группы атомов. Предполагалось, что ионы в растворе ведут себя подобно молекулам идеального газа, т. е. не взаимодействуют друг с другом. Физические причины, которые приводят к диссоциации электролитов, в теории Аррениуса не рассматривались. Не обсуждался также и вопрос о том, почему заряженные частицы, на которые должны были бы распространяться законы электростатики, не взаимодействуют друг с другом в растворах.

## Недостатки теории Аррениуса

- 1) Игнорирование взаимодействия ионов с молекулами воды или другого растворителя (игнорирование ион-дипольного взаимодействия).
- 2) Игнорирование электрического взаимодействия ионов друг с другом (игнорирование ион-ионного взаимодействия).

Это проявляется в непостоянстве расчетной константы равновесия, например:

$c_{\text{KCl}}, \text{M}$	0,0001	0,001	0,01	0,1
$K_{\text{KCl}}, \text{M}$	0,013	0,046	0,151	0,535
$c_{\text{CH}_3\text{COOH}}, \text{M}$	0,001	0,02	0,1	0,2
$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot 10^5, \text{M}$	1,751	1,740	1,700	1,653

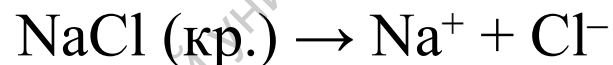
В результате появились понятия «слабый электролит» (примерно подчиняющийся теории Аррениуса) и «сильный электролит», для которого всегда  $\alpha = 1$ . Сильные электролиты НИКОГДА не подчиняются теории Аррениуса.

---

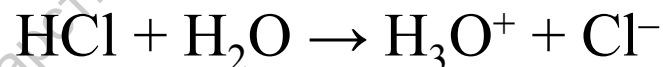
Согласно современным представлениям, ион-дипольное взаимодействие является основной причиной электролитической диссоциации и образования растворов электролитов

Существует два основных механизма образования растворов электролитов

**1) разрушение ионного кристалла за счет взаимодействия с диполями растворителя, например:**



**2) образование ионов за счет химического взаимодействия с молекулами растворителя, например:**



Для обоснования этого необходимо доказать, что ионам энергетически предпочтительнее находиться в растворе, чем в кристалле.

---