

Теперь (4.63) можно переписать в виде

$$K \equiv \prod (p_A f_A)^{\nu_A} \equiv \frac{p_L^l p_M^m \cdots f_L^l f_M^m \cdots}{p_A^a p_B^b \cdots f_A^a f_B^b \cdots} = e^{-\Delta \bar{G}/RT}. \quad (4.65)$$

Величина K называется *константой равновесия*. Если газ можно рассматривать как идеальный, имеем просто $f_A = f_B = \dots = 1$.

Аналогично в случае реакции в растворе условие (4.63) можно переписать в виде

$$K \equiv \prod a_A^{\nu_A} \equiv \frac{a_L^l a_M^m \cdots}{a_A^a a_B^b \cdots} = e^{-\Delta \bar{G}/RT}. \quad (4.66)$$

Пример. $1/2 N_2$ (газ) + $3/2 H_2$ (газ) = NH_3 (газ).

Если считать газы идеальными, то в соответствии с (4.65) имеем

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} p_{H_2}^{3/2}} = \exp \left[-\frac{1}{RT} \left(\bar{G}_{NH_3} - \frac{1}{2} \bar{G}_{N_2} - \frac{3}{2} \bar{G}_{H_2} \right) \right].$$

§ 14. Термодинамика электрохимического элемента

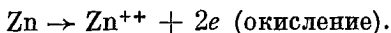
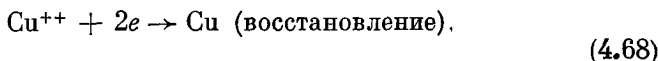
Электрохимический элемент. Если поместить в электролит (представляющий обычно жидкую, но иногда и твердую фазу) два металлических электрода, то между ними возникает электростатическая разность потенциалов.

Примеры

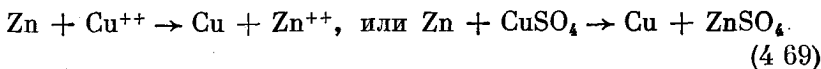
Cu | CuSO₄ (вод.) | ZnSO₄ (вод.) | Zn (элемент Даниэля). (4.67a)

Ag (тврд.), AgCl₂ (тврд.) | M⁺Cl⁻ (вод.) | Hg₂Cl₂ (тврд.), Hg (жидк.). (4.67b)

Если замкнуть внешнюю цепь элемента, то по проволоке от анода к катоду потекут электроны (e), причем, вообще говоря, будут происходить *восстановление* катода и *окисление* анода. Например,



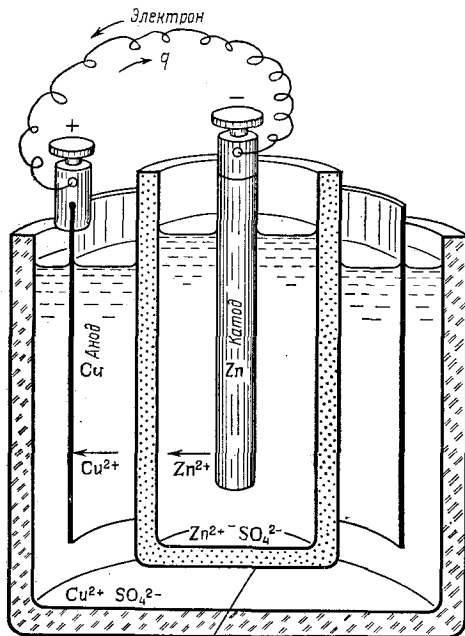
В результате таких реакций на электродах в элементе происходит определенная суммарная реакция, которая сопровождается передачей во внешнюю цепь заряда q . В элементе Даниэля (фиг. 67) в соответствии с (4.68) происходит следующая реакция:



Вообще говоря, из (2.25) следует, что должно выполняться условие

$$-W \leq -\delta G. \quad (4.70)$$

Здесь $(-W)$ — работа, совершенная внешней средой, а $(-\delta G)$ — уменьшение термодинамического потенциала.



Полупроницаемая стенка, через которую проходят только ионы SO_4^{2-}

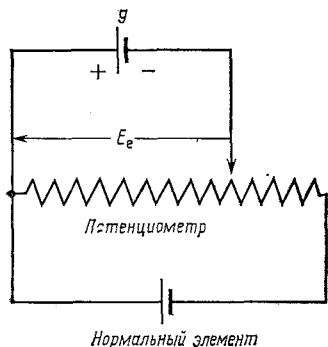
Ф и г. 67. Элемент Даниэля.

Обратимый элемент. Рассмотрим цепь, показанную на фиг. 68. Если к выводам элемента g приложить разность потенциалов E_e , с потенциометра, то ток через элемент перестанет течь и реакция в элементе будет сбалансирована

$$E_e = E \quad (\text{э. д. с. элемента } g).$$

Если, однако, разность потенциалов E_e несколько меньше E , ($E_e < E$), то реакция будет продолжаться, а если E_e несколько больше E , то реакция будет проходить в обратном направлении. Если все физические и химические явления, происходящие в элементе, обратимы, то, поддерживая разность потенциалов E_e равной E , можно вызвать в элементе *квазистатические изменения*.

Элемент такого рода называется обратимым, элементы же, в которых имеются контакты между растворами электролитов, обычно необратимы, однако в некоторых случаях их можно рассматривать приблизительно как обратимые (пример — элемент Даниэля).



Ф и г. 68.

как в данном случае мы имеем обратимый элемент, то в (4.70) следует взять знак равенства, и для э. д. с. E получаем

$$E = -\frac{\Delta \bar{G}}{z\mathfrak{F}}, \quad (4.71)$$

где $\Delta \bar{G}$ — термодинамический потенциал реакции.

Электрохимический потенциал. Если в рассматриваемой системе, находящейся в электростатическом поле с потенциалом Φ (отсчитываемым от нулевого потенциала среды, которую мы считаем заземленной), частица j имеет заряд $z_j e$, то выражение (1.76) следует заменить на

$$d'Z = \sum_j (\mu_j + z_j e \Phi) dN_j = \sum \eta_j dN_j. \quad (4.72)$$

Величина $\eta_j = \mu_j + z_j e \Phi$ называется электрохимическим потенциалом j -го компонента системы (если все величины отнесены к 1 моль вещества, то e следует заменить на \mathfrak{F}).

Если имеются две фазы, находящиеся соответственно при потенциалах Φ' и Φ'' , то условия равновесия уже не будут определяться соотношением (4.3), а запишутся в виде условия равновесия для энергии переноса массы для j -го компонента по отношению к фазам 1 и 2:

$$\eta_j' = \eta_j''. \quad (4.73)$$

З а м е ч а н и е. Выражение (4.71) для э. д. с. можно получить, рассматривая равновесие между различными фазами, находящимися в контакте внутри элемента (см. задачу 10).

Электродвижущая сила обратимого элемента. Запишем реакцию, которая протекает внутри элемента, в виде (4.59). Если число молей компонентов изменяется в δl раз, то при этом переносится электрический заряд

$$\delta q = z\mathfrak{F} \delta l,$$

где \mathfrak{F} — постоянная Фарадея

$$\mathfrak{F} = 96485,3 \text{ кул/г-эке},$$

а $z = 2$ для реакции (4.69). Работа при этом равна $-W = E\delta q$. Так