

ЛЕКЦИЯ № 14

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ. ЭЛЕКТРОЛИЗ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ – ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА (ИЗМЕНЕНИЕМ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ УЧАСТНИКОВ РЕАКЦИЙ). ОВР МОГУТ ПРОТЕКАТЬ САМОПРОИЗВОЛЬНО (ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ) ИЛИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА (ЭЛЕКТРОЛИЗ), $\Delta G^0 < 0$ и $\Delta G^0 > 0$

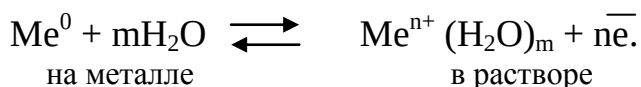
14.1. Химические источники тока.

Кусочек Me опущен в раствор его соли Me^+ . На границе Me/р-р возникает разность потенциалов (скачок потенциала). $\Delta\phi$ зависит от природы металла, концентрации раствора, температуры и называется **электродным потенциалом данного металла $\pm\Delta\phi$** .

Водородный потенциал – стандартные условия $T = 298K$; $[C_{H^+}] = 1 \text{ моль/л}$, $P = 101325 \text{ Па}$.

Схема стандартного водородного электрода на рис. Электродный потенциал, измеренный при стандартных условиях относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого равен 0, **называется стандартным электродным потенциалом Me (ϕ^0_{298})**.

ϕ^0_{298} является количественной характеристикой химической активности вещества, т.е. его способностью отдавать свои валентные электроны и переходить в раствор в виде ионов или сорбироваться из раствора веществом:



По величине ϕ^0_{298} металлы располагаются в ряд напряжений. Чем меньше величина ϕ^0 , тем сильнее выражена восстановительная активность металла. Такая же зависимость наблюдается и для неметаллов.

Если ОВР осуществлять так, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разделены и создать возможность перехода электронов от восстановителя к окислителю по проводнику (внешней цепи), то возникает направленное движение электронов – электрический ток. Устройства, в которых на электродах самопроизвольно протекают ОВР, в результате которых получается электрическая энергия, называют **гальваническими элементами**. Электрод – процесс окисления – (-) анод, другой – катод (+). Внутренняя цепь (контур).

Электрическая энергия, получаемая с помощью гальванического элемента, будет максимальной, когда элемент работает в условиях, наиболее близких к обратимым. Максимальная разность потенциалов данного гальванического элемента называется его *электродвижущей силой (ЭДС)*. При стандартных условиях:

$$ЭДС = \Delta\varphi^0 = \varphi^0_{кат} - \varphi^0_{анода}$$

Если условия отличаются от стандартных, то для расчета электрического потенциала используется **уравнение Нернста**:

$$\frac{M^{n+}}{M^0} = \varphi^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Me^{n+}}}{C_{Me^0}} \quad \begin{array}{l} \text{окисленная форма} \\ || \\ 1 \end{array}$$

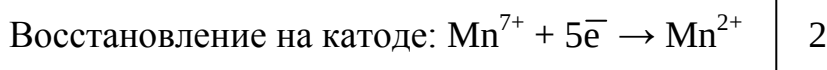
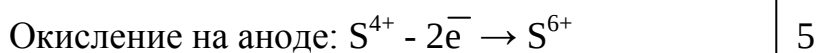
Где φ^0 – стандартный электродный потенциал, n – число электронов, принимающих участие в ОВР,

$$F = 96496 \text{ Кл/моль}, R = 8,31 \text{ Дж/моль К}; T(K)$$

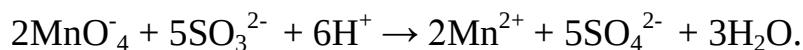
$$\text{При } T = 298K \quad \varphi_{M^{n+}/M^0} = \varphi^0 + \frac{0.059}{n} \lg [C_{M^{n+}}]$$

Гальванические элементы могут быть созданы не только для ОВР металлов, но и для любых ОВР.

Пример:

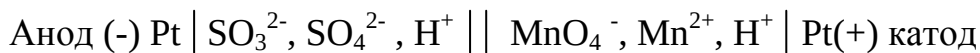


Токообразующая реакция:



Для осуществления таких реакций обычно используют катализатор – электрод, который одновременно является проводником электронов, например, платину.

Гальваническая цепь этого элемента:



Значения стандартных электродных потенциалов полуреакций приведены в справочниках.

ЭДС такого элемента при стандартных условиях можно определить как разность потенциалов для полуреакций: восстановления окислителя и окисление восстановителя:

$$\text{ЭДС} = \Delta\varphi^0 = \varphi^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - \varphi^0(\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}) = 1.51 - 0.17 = 1.34 \text{ (В)}.$$

Если при этом ЭДС положительна, то реакция возможна при стандартных условиях, т.к. ΔG реакции и электрический потенциал E ($\Delta\varphi^0$) связаны между собой следующим соотношением:

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot \Delta\varphi^0,$$

где F – число Фарадея (96496 Кл/моль), n – число переносимых зарядов, $\Delta\varphi$ – ЭДС гальванического элемента.

В случае нестандартных условий потенциал электрода и ЭДС элемента рассчитывается по уравнению Нернста. Например для рассмотренной реакции

$$\text{ЭДС} = \Delta\varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{SO}_3^{2-}]^5 [\text{H}^+]^6}{[\text{Mn}^{2+}]^2 [\text{SO}_4^{2-}]^5} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{А}}$$

$n = 10$

Концентрации реагентов находятся под знаком логарифма и зависимость $\Delta\varphi$ от них слабая.

Определим, например, насколько изменится $\Delta\varphi$ рассматриваемой реакции при увеличении $[\text{C}_{\text{H}^+}]$ в 100 раз при 300 К:

$$\Delta\varphi^0 = - \frac{0,059}{n} \lg \left(\frac{1}{100} \right)^6 = 0.013 \text{ В}$$

1. Ряды напряжений для других сред.
2. Химические источники тока для неводных сред.
3. Химическое осаждение металлов.

10.2. Направление ОВР.

По величине ОВ потенциала можно установить направление протекания ОВР:

$$\Delta G = -nF \Delta\varphi^0 < 0, \quad \Delta\varphi^0 > 0.$$

Отсюда выводы:

- 1) ОВР будет самопроизвольно протекать в таком направлении, при котором полуреакция с более высоким потенциалом выступает в качестве окислителя по отношению к полуреакции с более низким потенциалом.
- 2) ОВР может протекать в том случае, если разность потенциалов полуреакций соответствующего гальванического элемента положительна.
- 3) По мере протекания ОВР концентрации окисленной и восстановленной форм в полуреакциях изменяются таким образом, что потенциал окислителя уменьшается, а восстановителя – возрастает. В результате: $\Delta\phi^0 \downarrow$, ЭДС $\downarrow$; ОВР будет протекать до $\Delta\phi^0 = 0$, *химическое равновесие*.

