



ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Лекция 2

- **Электрохимия** – раздел химии, в котором изучаются химические процессы, идущие с поглощением или выделением **электрической энергии**.
- Они протекают на электродах (на границе раздела двух фаз «твердое тело–раствор», т.е. с участием ДЭС) и сопровождаются изменением состава раствора.
- Эти процессы осуществляются в гальванических элементах и электролизерах.

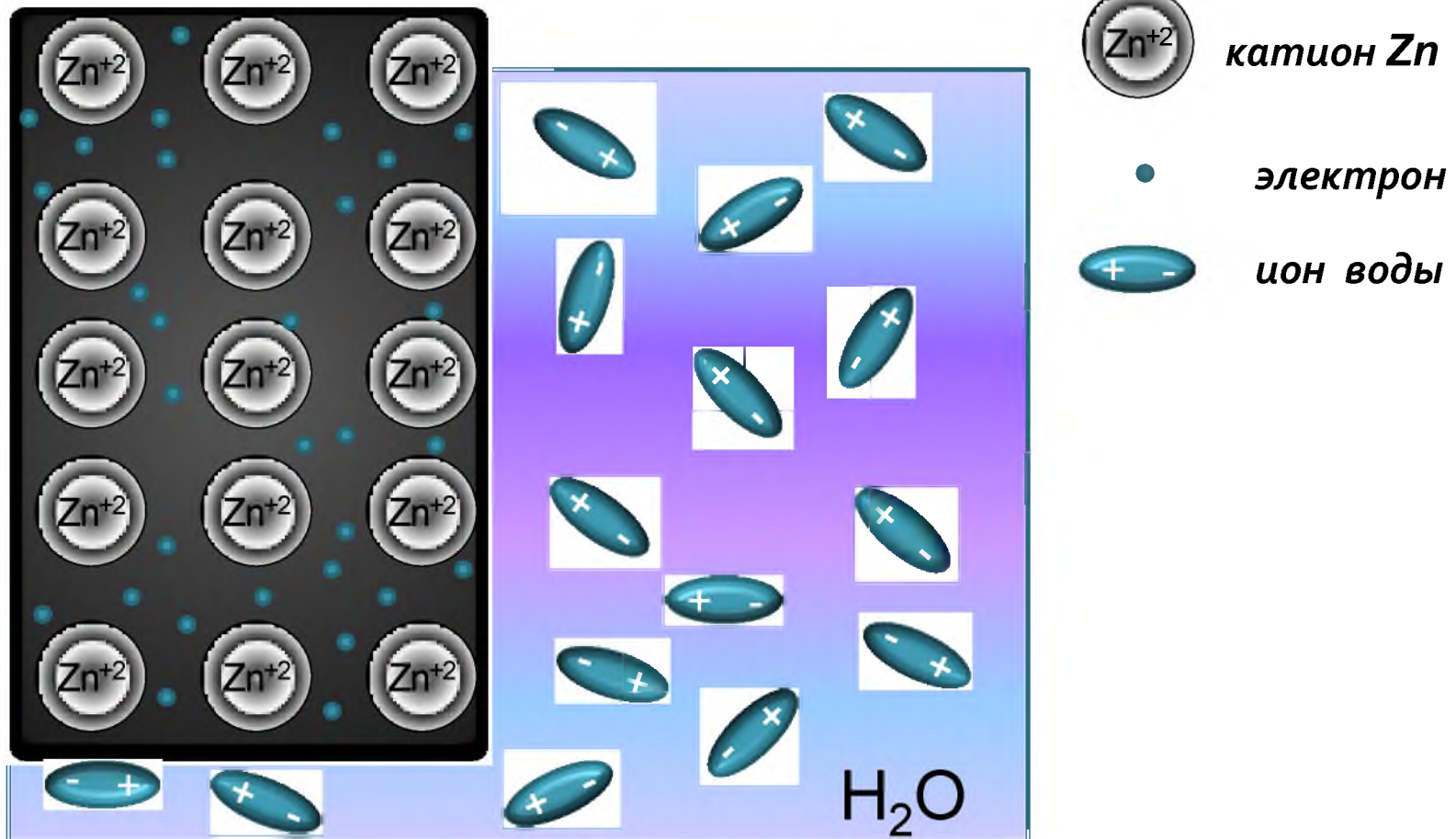
- **Электрохимические процессы** – процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии в системах, состоящих из электродов и электролитов.

- Процессы превращения химической энергии в электрическую
 - *Гальванические элементы*

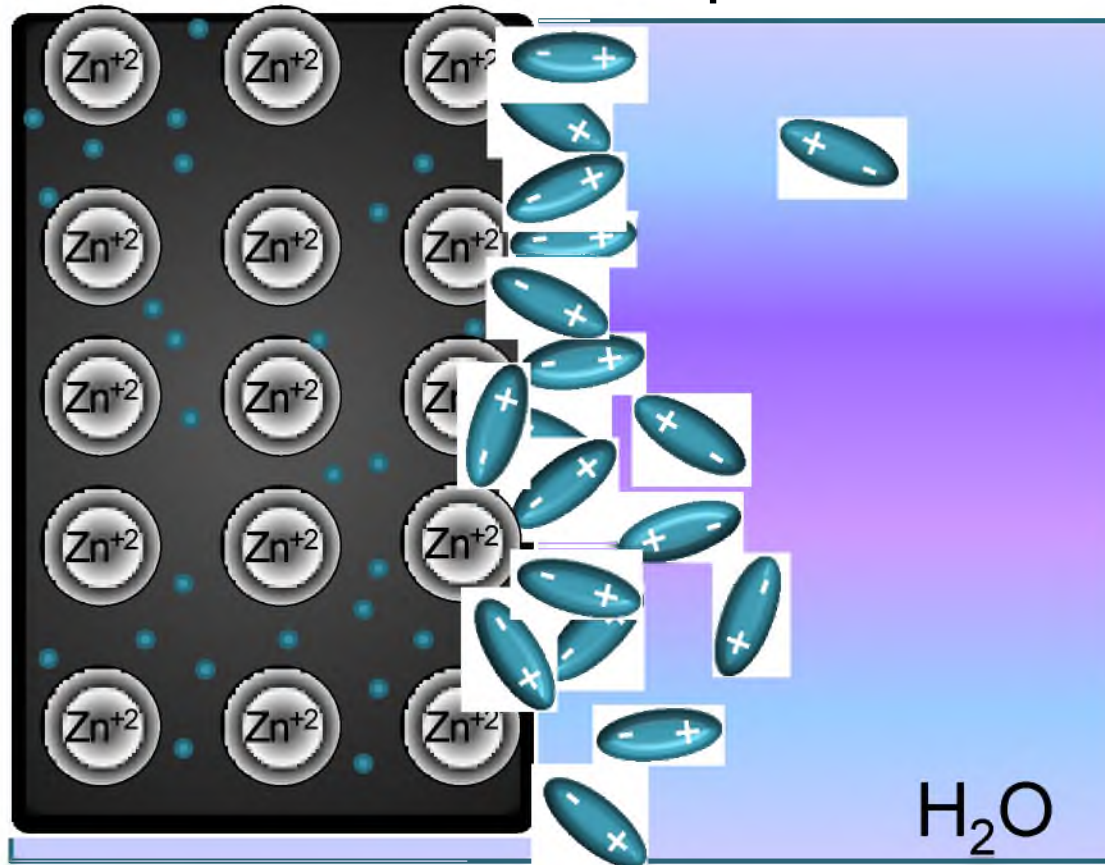
- Процессы превращения электрической энергии в химическую
 - *Электролизеры*

Двойной электрический слой (ДЭС)

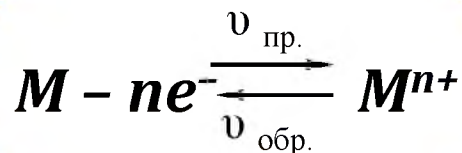
- Механизм образования



- Сольватация (гидратация) ионов металла

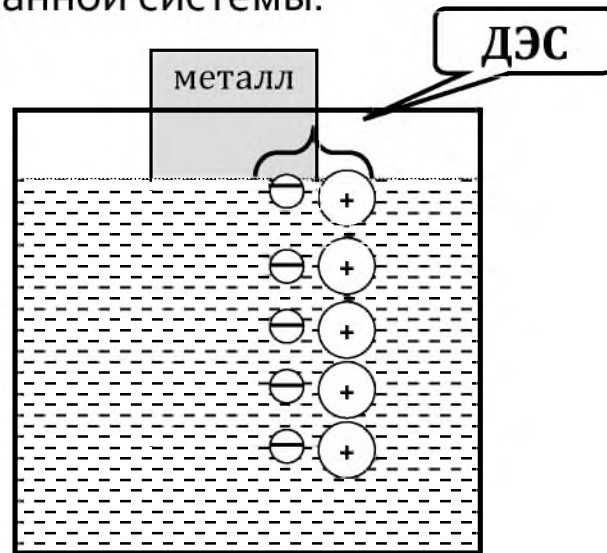


При погружении металла в раствор своей соли на границе раздела металл – раствор протекает следующая реакция:



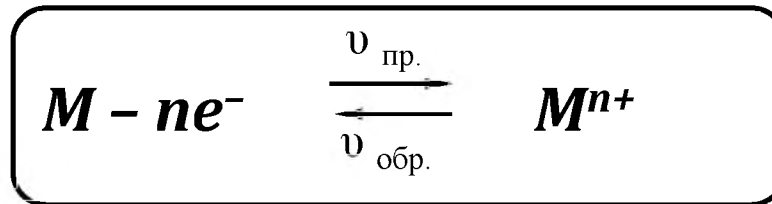
При определенной (для каждого металла **своей**) величине заряда (а значит, потенциала) в системе наступает равновесие $U_{\text{пр}} = U_{\text{обр}}$.

Равновесный скачок потенциала и называется электродным или окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП) данной системы.



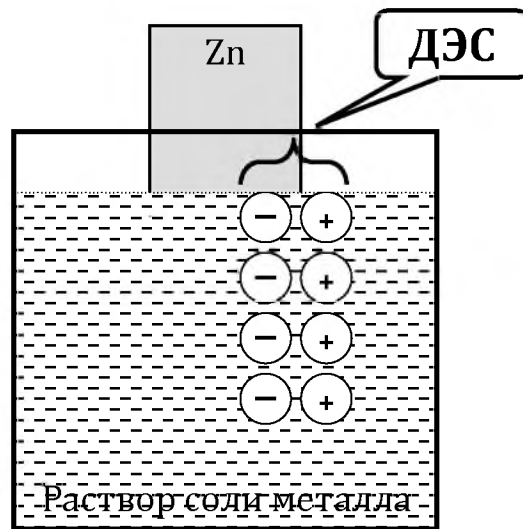
Двойной электрический слой (ДЭС) – слой, формирующийся на границе раздела двух проводников (например, металл – жидкость).

Формирование ДЭС на границе раздела металл – раствор

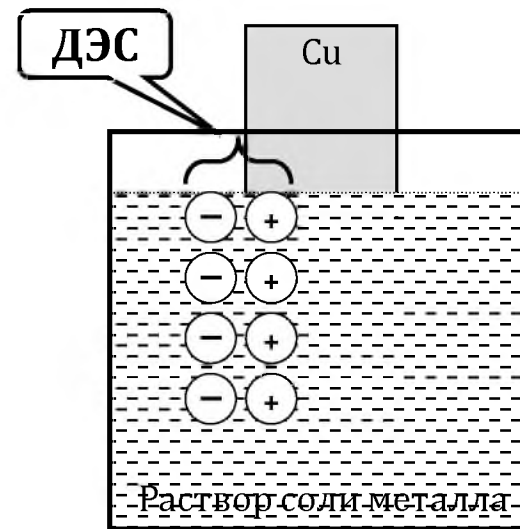


$$v_{\text{пр.}} > v_{\text{обр.}}$$

$$v_{\text{пр.}} < v_{\text{обр.}}$$



Активный металл



Малоактивный металл

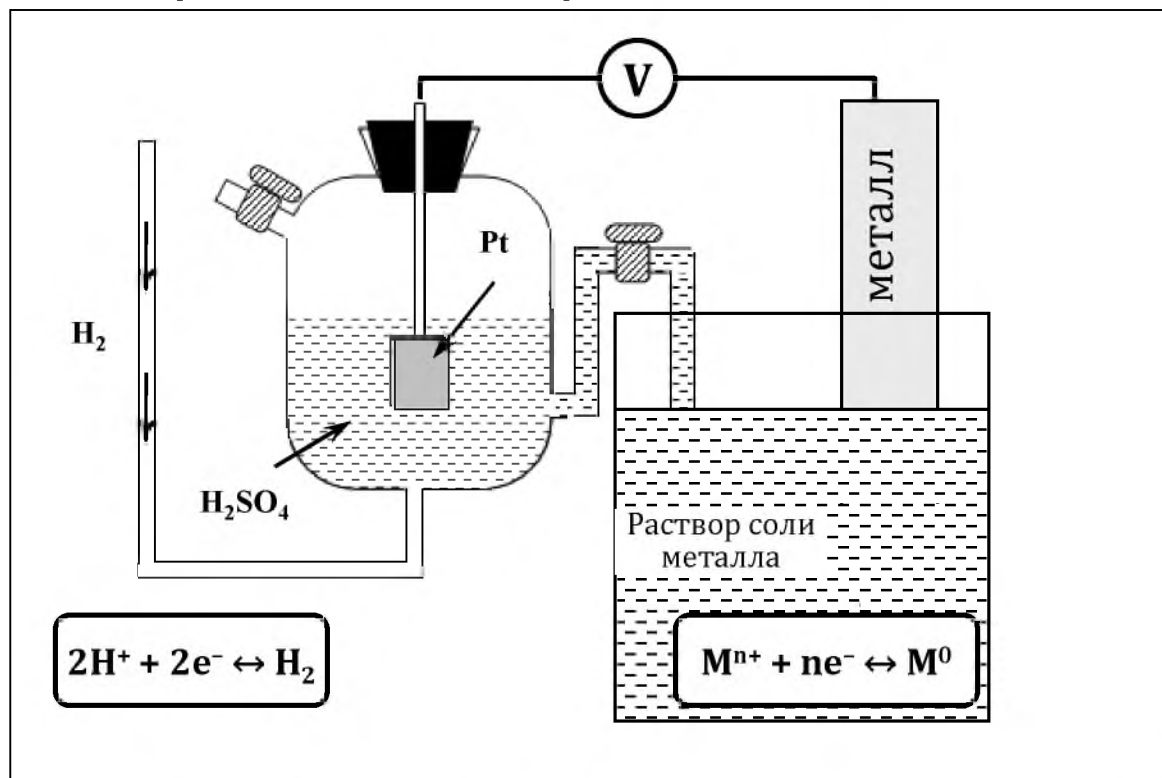
Равновесный скачок потенциала и называется электродным или окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП) данной системы.

Таким образом, создается пограничная разность потенциалов, называемая электронным потенциалом, который зависит от:

- природы растворителя,
- природы металла,
- природы иона,
- концентрации иона,
- температуры.

ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Схема гальванического элемента для измерения электродного потенциала.



Нормальный водородный электрод представляет собой платиновый электрод, покрытый мелкодисперсной платиной (платиновой чернью), погруженный в раствор серной кислоты с концентрацией ионов водорода 1 моль/л, обдуваемый струей газообразного водорода под давлением 10^5 Па и при $T = 298$ К.

СТАНДАРТНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

- СОВП – это разность потенциалов в гальваническом элементе, образованном металлом, погруженным в раствор соли с концентрацией ионов этого металла 1 моль/л водородным электродом в стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $P = 10^5 \text{ Па}$, $C_{\text{соли}} = 1 \text{ моль/л}$).

$$E^0_{M^{n+}/M} \quad [E^0_{M^{n+}/M}] = \text{В}$$

Стандартный электродный потенциал металла – справочная величина! Причем СОВП имеет положительное значение, если он более положителен, чем потенциал СВЭ, и отрицательное, если он более отрицателен по сравнению с водородным потенциалом.

чем **положительнее** значение СОВП, тем **более сильным окислителем** является вещество, содержащее данный элемент в **окисленном** состоянии, и тем **более слабым восстановителем** является вещество, содержащее элемент в **восстановленном** состоянии. (И наоборот.)

РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

- В зависимости от значения СОВП простые вещества располагаются в электрохимический ряд напряжений, который начал устанавливать еще в XIX веке Н.Н. Бекетов.

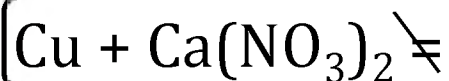
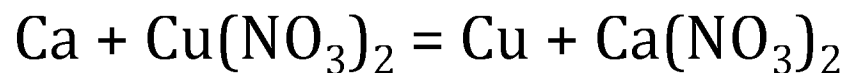
Me:	Li	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Ti	Mn	Zn
Me ⁿ⁺	Li ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Ti ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺
E°, В	-3,04	-2,92	-2,91	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-1,21	-1,18	-0,76

Cr	Fe	Cd	Ni	Sn	Pb	H₂	Cu	Ag	Pt	Au
Cr ³⁺	Fe ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺
-0,71	-0,44	-0,40	-0,25	-0,14	-0,13	0,00	+0,34	+0,80	+1,20	+1,50

Основные закономерности РН

- Чем левее расположен металл в РН, тем он химически активнее, обладает большей восстановительной способностью, легче окисляется и труднее восстанавливается из его ионов.
- Чем правее расположен металл в РН, тем он химически менее активен, труднее окисляется и легче восстанавливается из его ионов.
- Все металлы с отрицательной величиной электродного потенциала, расположенные левее водорода, окисляются ионами гидроксония и выделяют водород из разбавленных растворов кислот, анионы которых не проявляют окислительных свойств.

- Металлы, стоящие в ряду напряжений левее, вытесняют металлы, стоящие правее из растворов их солей. Например:



- Металлы, стоящие в РН условно делят на три группы:

Активные
металлы
Li – Al

Металлы
средней
активности
Ti – H

Малоактивные
металлы
После H

ФОРМУЛА НЕРНСТА

- В условиях, отличающихся от стандартных, электродный потенциал системы вычисляют по **уравнению Нернста**:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

где $E_{\text{Ox/Red}}$ – электродный потенциал,

$E_{\text{Ox/Red}}^0$ – стандартный электродный потенциал,

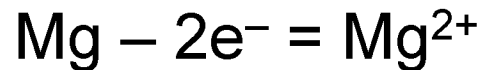
R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/(моль·К);

T – температура, К;

n – число электронов, участвующих в реакции;

F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль; $[\text{Ox}]$, $[\text{Red}]$ – концентрация окисленной и восстановленной форм вещества, моль/л.

Для реакции:



Окисленная форма – Mg^{2+} ; восстановленная форма – Mg .

$$E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{Mg}]}$$

Так металлы, твердые вещества, концентрация восстановленной формы равна 1

$$E_{\text{M}^{n+}/\text{M}} = E^0_{\text{M}^{n+}/\text{M}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln[\text{M}^{n+}]$$

$$E_{\text{M}^{n+}/\text{M}} = E^0_{\text{M}^{n+}/\text{M}} + \frac{0,059}{n} \lg[\text{M}^{n+}]$$

В стандартных условиях при концентрации ионов металла равной единице:

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg I = E_{M^{n+}/M}^0.$$

По величине электродного потенциала можно судить о термодинамической вероятности протекания реакций:

$$\Delta G = -nFE_{M^{n+}/M}.$$

Реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении, если

$$\Delta G < 0; E_{M^{n+}/M} > 0.$$

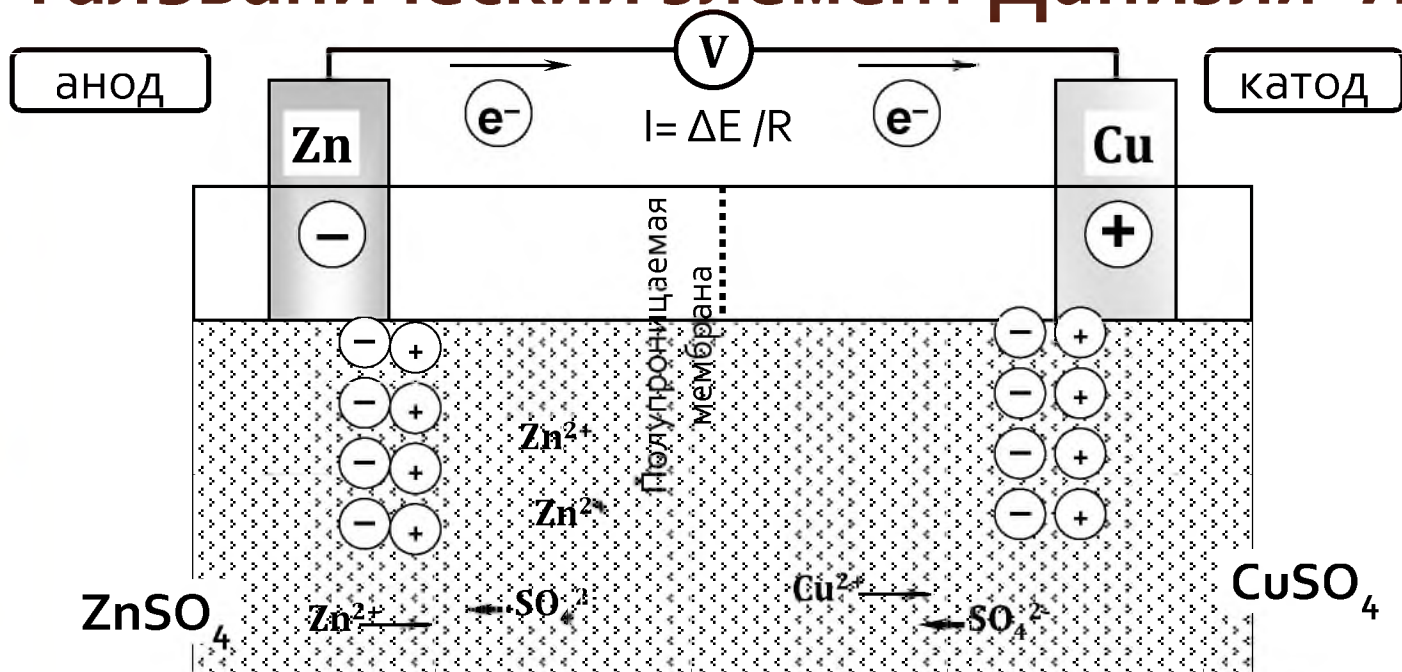
Реакция протекает самопроизвольно в обратном направлении, если

$$\Delta G > 0; E_{M^{n+}/M} < 0.$$

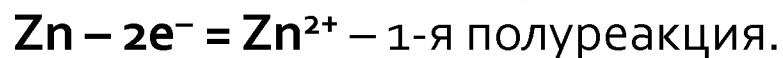
Зависимость электродного потенциала водородного электрода от pH в стандартных условиях:

$$E_{2H^+/H_2} = -0,059 \text{pH}$$

Гальванический элемент Даниэля–Якоби

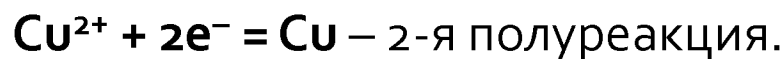


1) На цинковом электроде протекает реакция окисления:



Цинк заряжается *отрицательно*

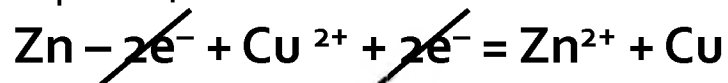
2) На медном электроде протекает реакция восстановления:



Медь заряжается *положительно*

4) Движение ионов в растворе: *анионы к цинку; катионы к меди.*

5) Суммарная реакция:



$$E_{\text{катода}} > E_{\text{анода}}$$

Электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС):

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} > 0$$

Для элемента Даниэля-Якоби ($C = 1$ моль/л; станд. условия):

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{n+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 1 = E_{\text{Zn}^{n+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В} \quad \text{- Анод}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 1 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34\text{В} \quad \text{- Катод}$$

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$$

Схема гальванического элемента:

