

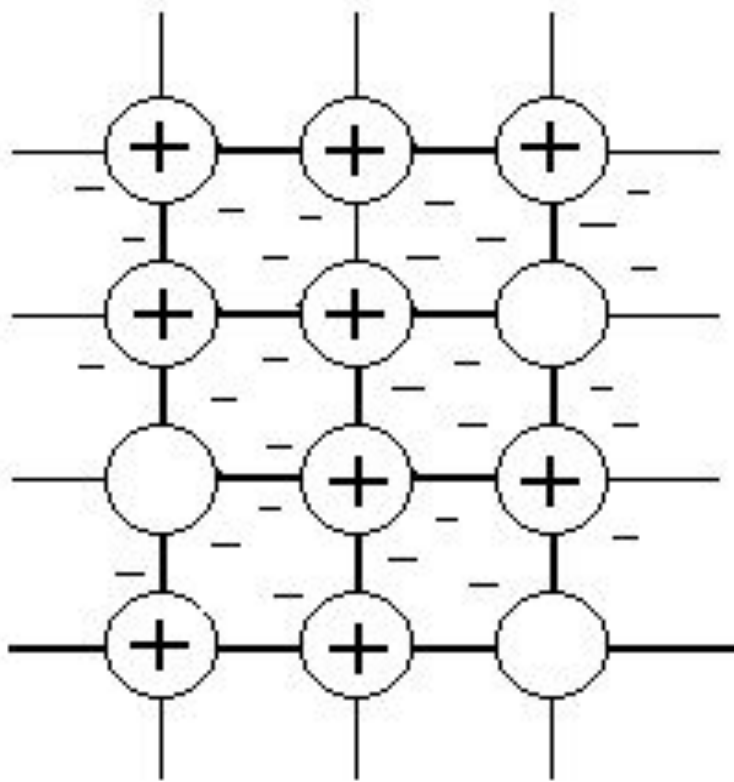
Электрохимия

1. **Электродика** – учение об ЭДС
2. **Ионика** – учение об электрической проводимости растворов электролитов

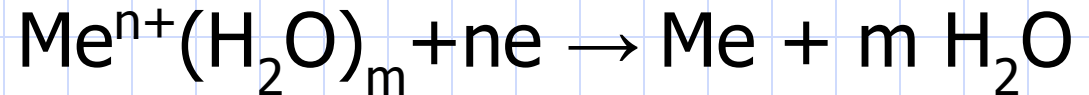
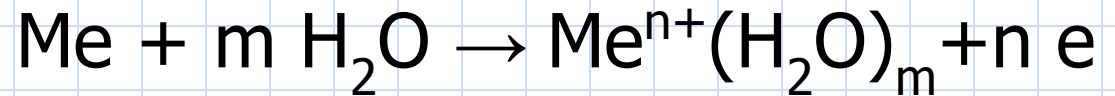
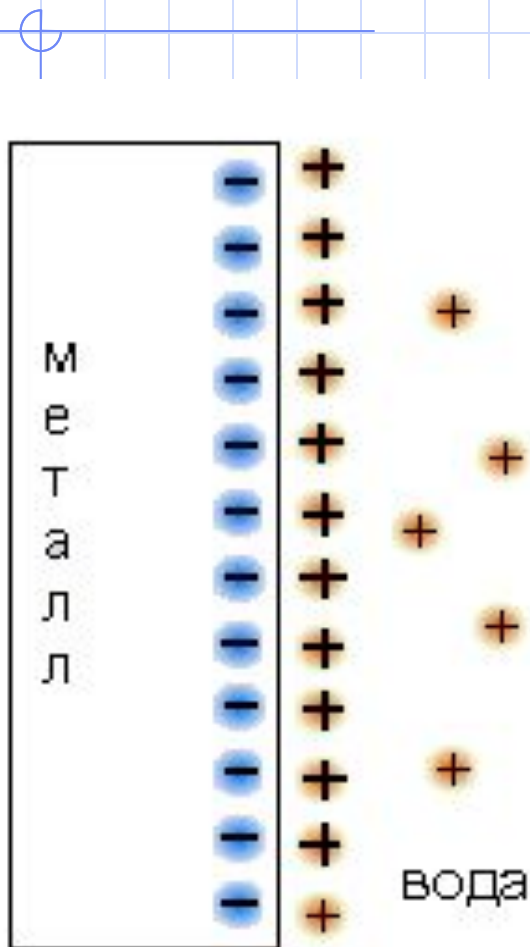
Электродика

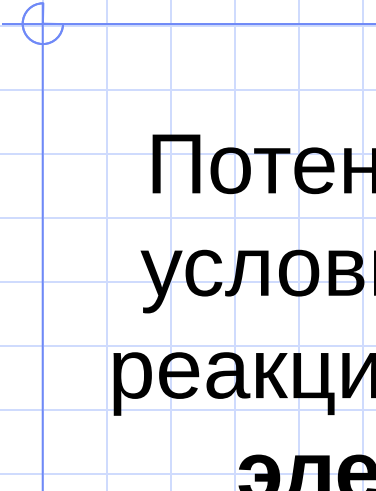
- Теория возникновения равновесных электродных и окислительно-восстановительных потенциалов
- Определение направления окислительно-восстановительного процесса

Механизм возникновения электродного потенциала



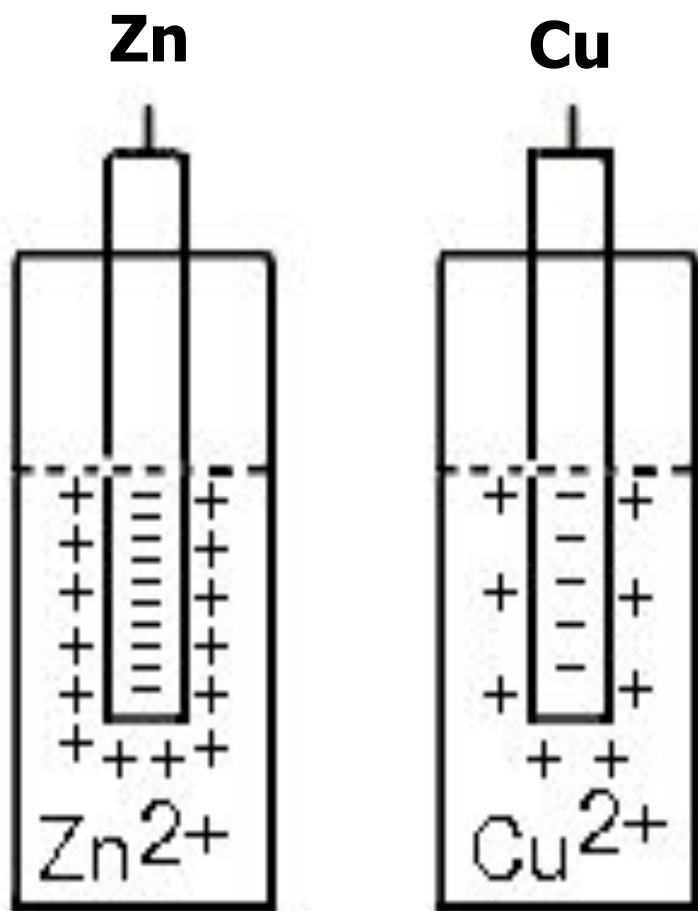
При погружении металла в воду...






Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия электродной реакции, называется **равновесным электродным потенциалом.**

Если металл погрузить в раствор его соли, то процессы протекающие на границе «металл – раствор», будут аналогичными.

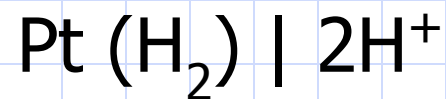
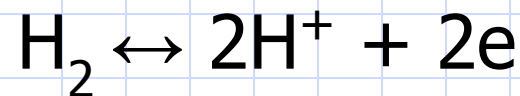
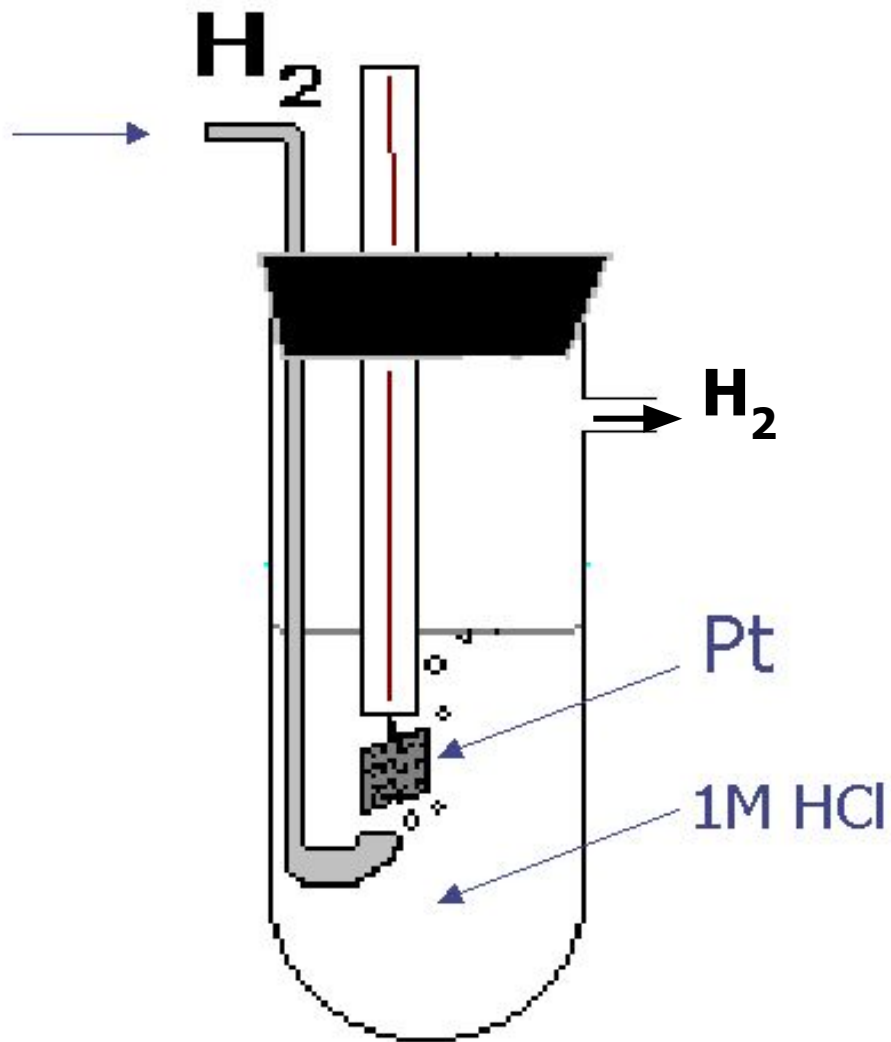


Для сравнения электродных потенциалов различных металлов выбирают стандартные условия: температура - $25^{\circ}C$, давление - $101,3$ кПа, концентрация одноименного иона - 1 моль/л. Разность потенциалов, возникающая между металлом и раствором в таких условиях называется *стандартным электродным потенциалом*.

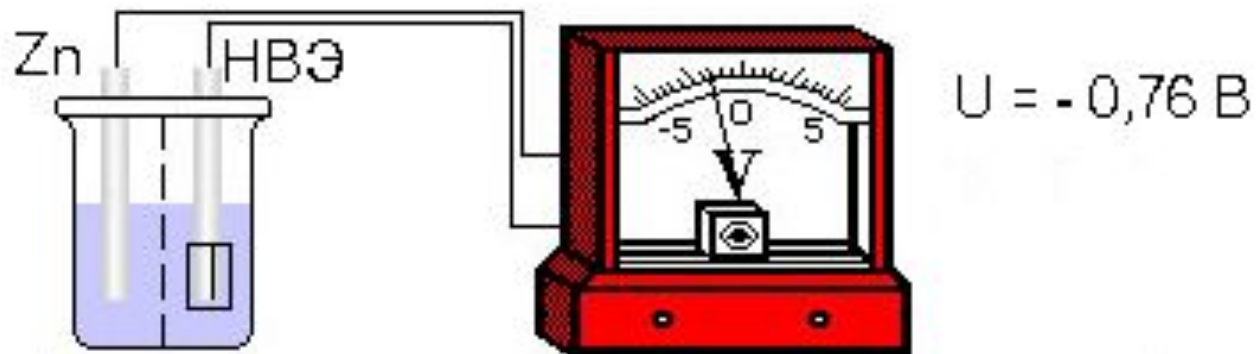


Стандартный электродный потенциал

Стандартный электродный потенциал (E^0)- это ЭДС гальванического элемента, составленного из данного электрода и электрода сравнения. В качестве электрода сравнения используют **нормальный водородный электрод (нвэ)**:



Ряд стандартных электродных потенциалов металлов



Li	Ba	Na	Zn	Fe	Pb	H ₂	Cu	Ag	Au
-3,04	-2,90	-2,71	-0,76	-0,44	-0,13	0	+0,34	+0,80	+1,5
Li ⁺	Ba ²⁺	Na ⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Au ³⁺

Величина потенциала в реальных условиях рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E_{Me^{n+} / Me} = E_{Me^{n+} / Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{Me^{n+}}$$

при $20^{\circ}C$: $\frac{RT}{F} \cdot \overbrace{2,303}^{\text{Переходной множитель от ln к lg}} = 0,058$

при $25^{\circ}C$: $\frac{RT}{F} \cdot 2,303 = 0,059$

$$E_{Me^{n+} / Me} = E_{Me^{n+} / Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg c_{Me^{n+}}$$

$E_{Me^{n+}/Me}^0$ - стандартный электродный потенциал,

измеренный при стандартных условиях :

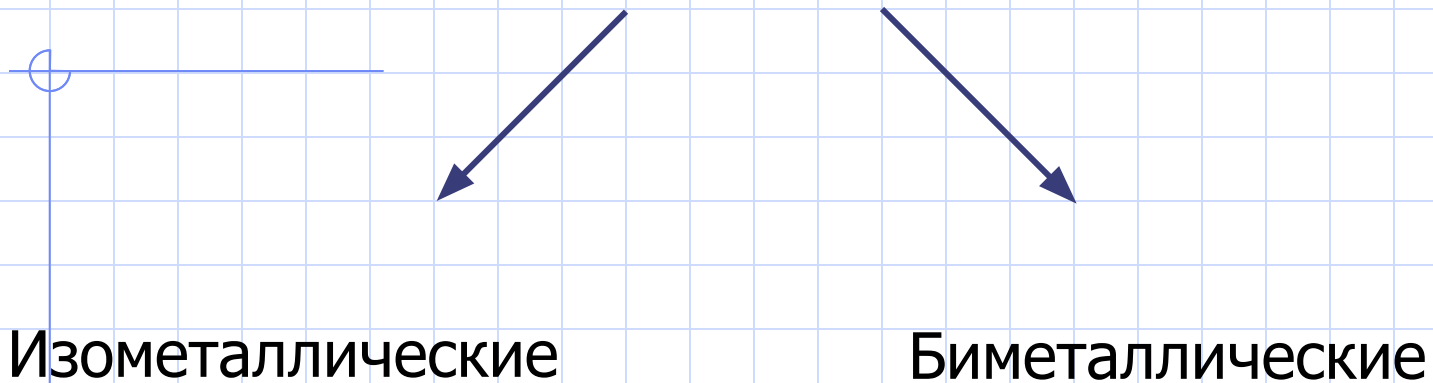
$$T = 298 \text{ K}$$

$$C = 1 \text{ моль/л}$$

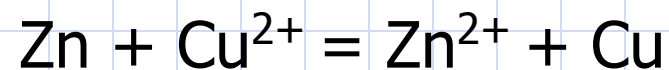
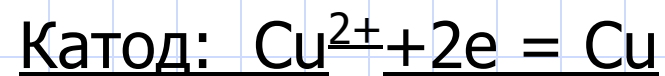
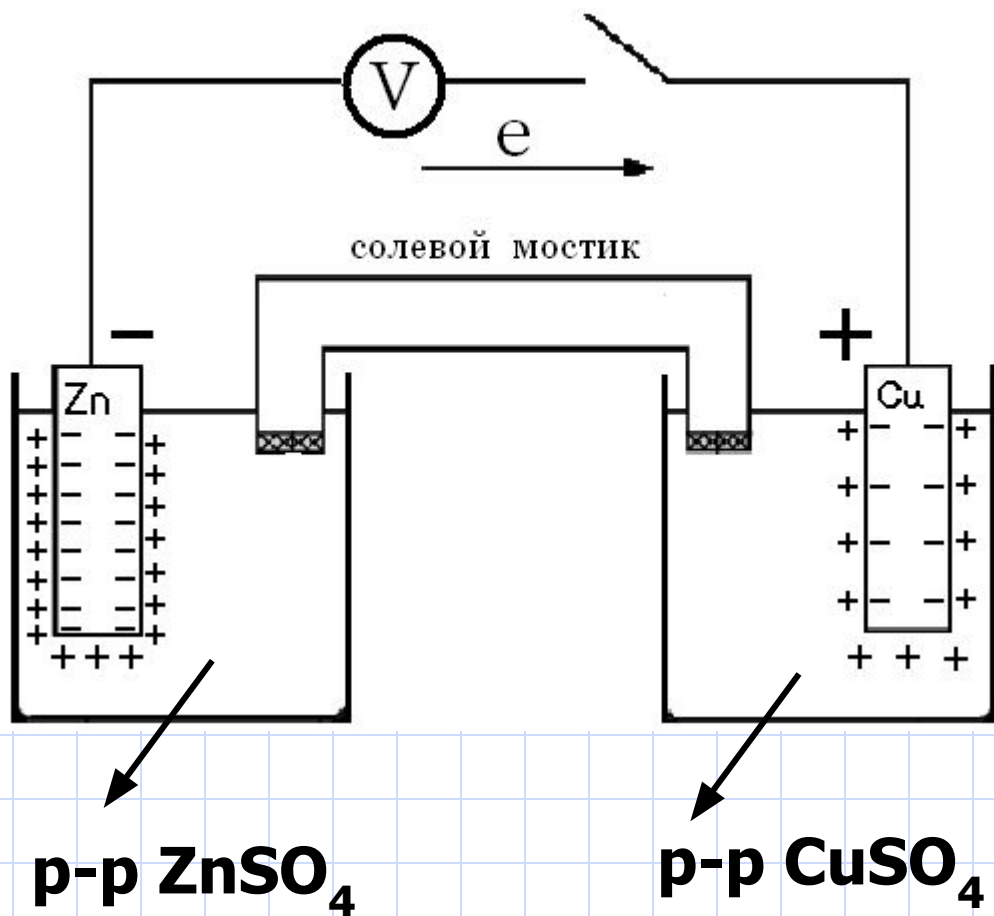
$$F = 96500 \text{ Кл / моль}$$

$$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$$

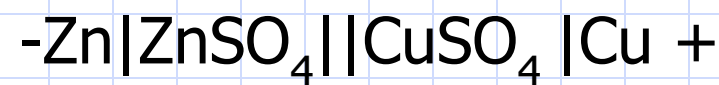
Гальванические элементы



Гальванический элемент (биметаллический)



Граница раздела фаз



Устранен диффузионный потенциал

Мерой работоспособности ГЭ элемента является ЭДС или разность потенциалов электродов:

$$E_{\text{ГЭ}} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}; \quad E_{\text{ГЭ}}^0 = E_{\text{кат.}}^0 - E_{\text{ан.}}^0$$

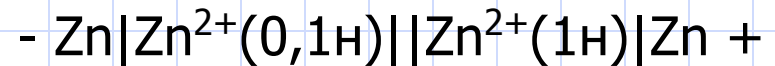
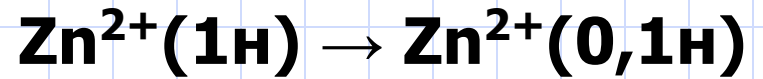
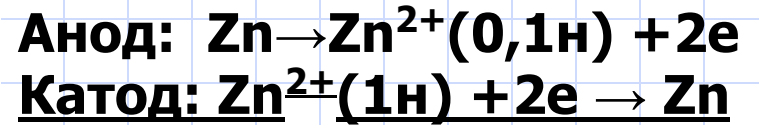
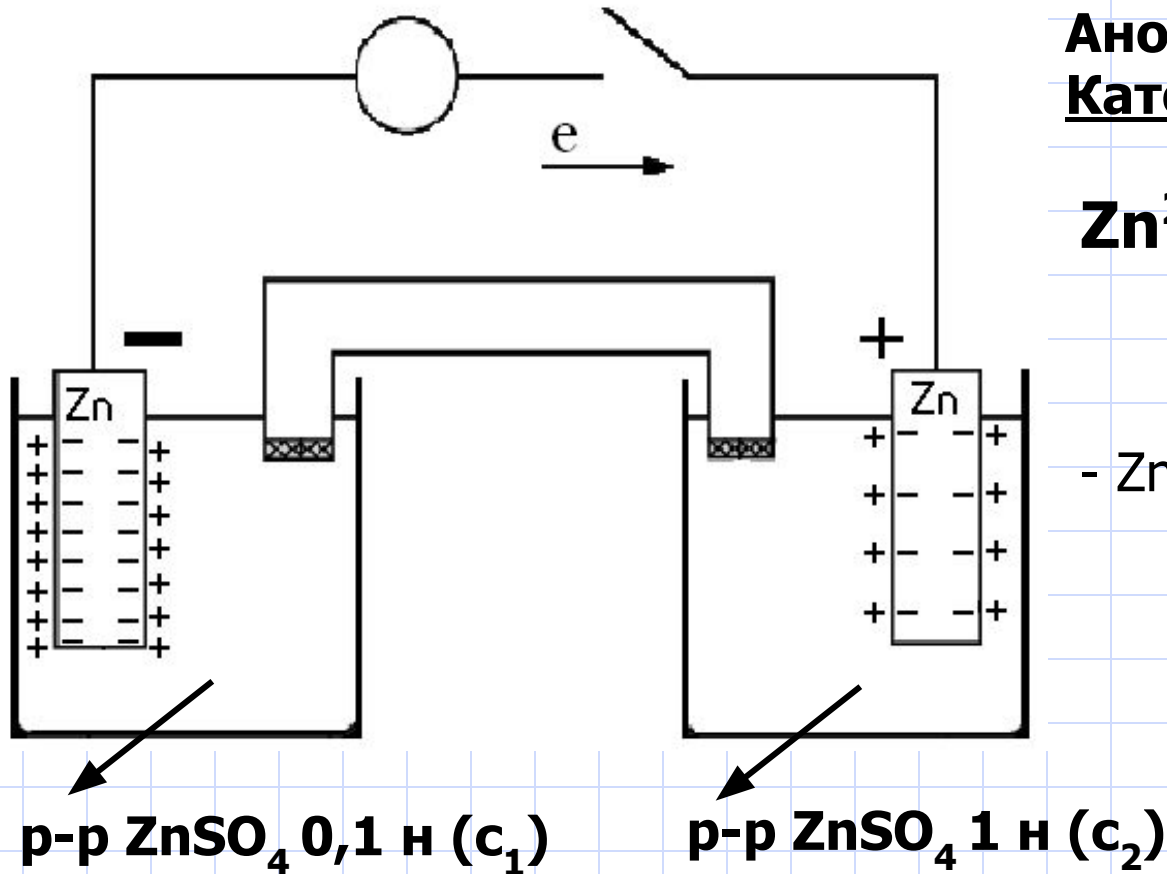
если $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}; \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34,$

то, $E_{\text{ГЭ}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$$

Концентрационный гальванический элемент (изометаллический)



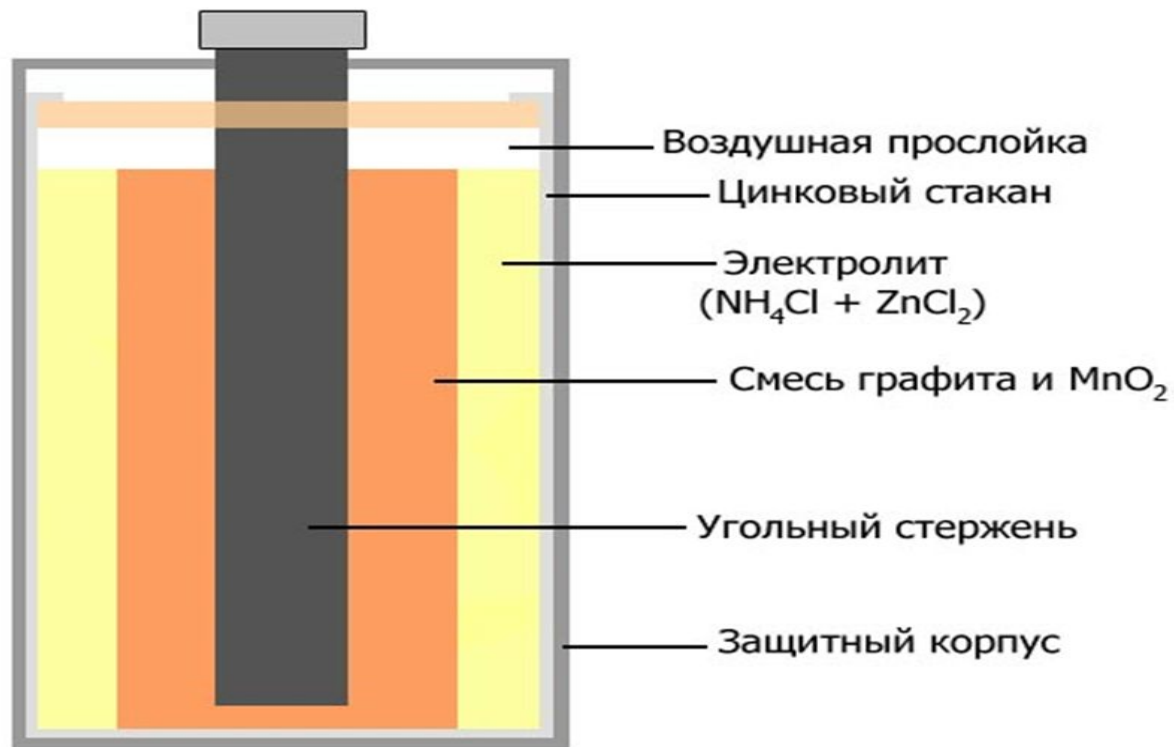
$$c_1 < c_2$$

$$E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Zn}^{2+}} (c_2)$$

$$E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Zn}^{2+}} (c_1)$$

$$E_{\Gamma\Theta} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_2}{c_1}$$

Химические источники тока (элемент Лекланше)

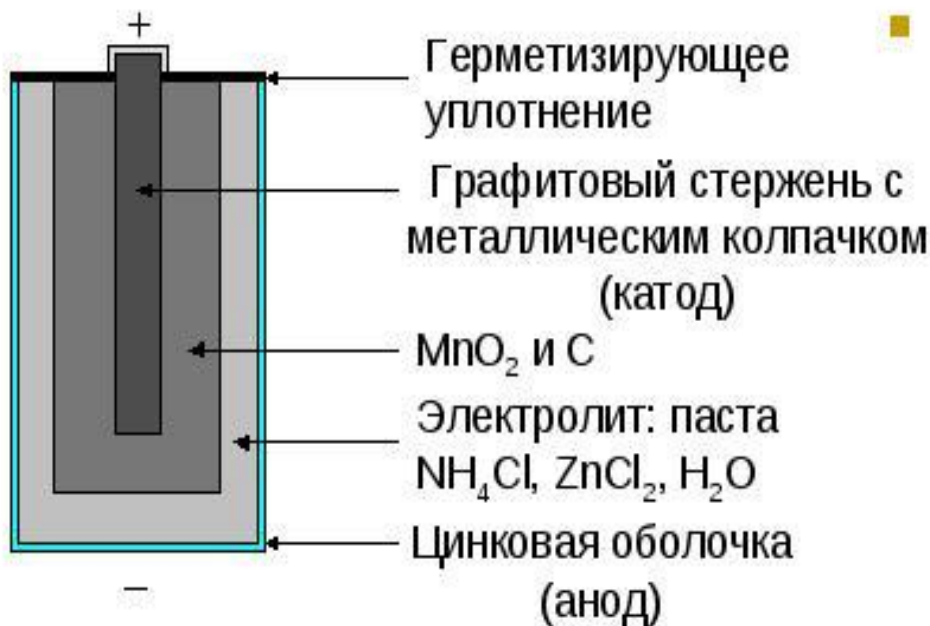


V. Сухой элемент Лекланше

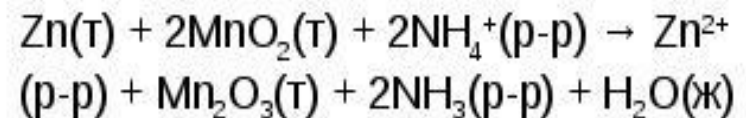
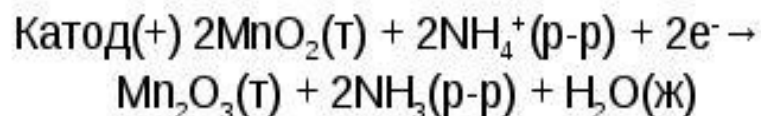
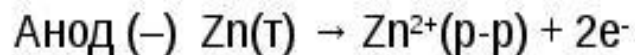
(1886 г.)

Напряжение 1,5 В

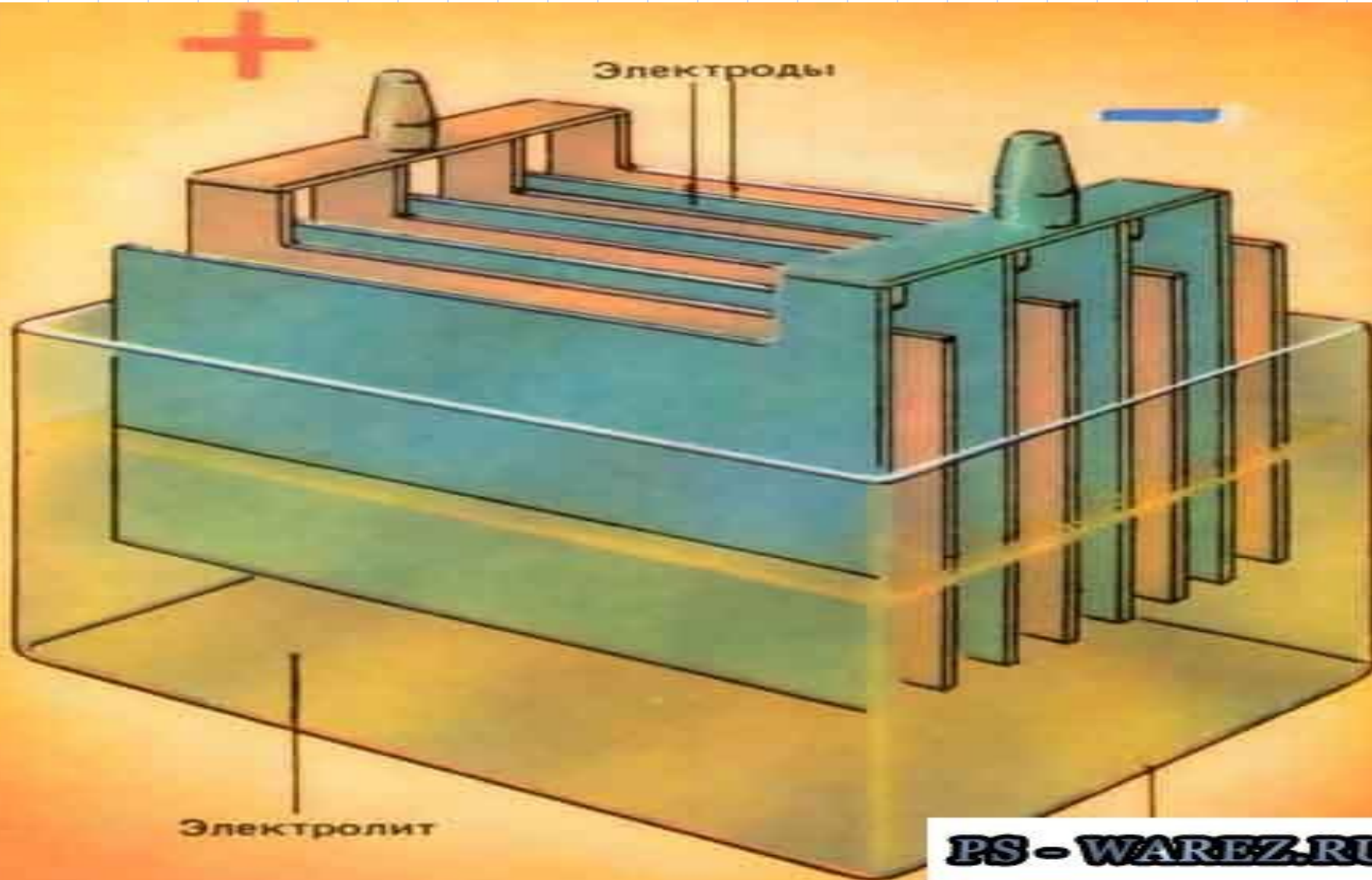
- Сухой элемент – химический источник тока одноразового действия, который, как правило, используется для питания переносных устройств. После разрядки сухой элемент нельзя использовать повторно.



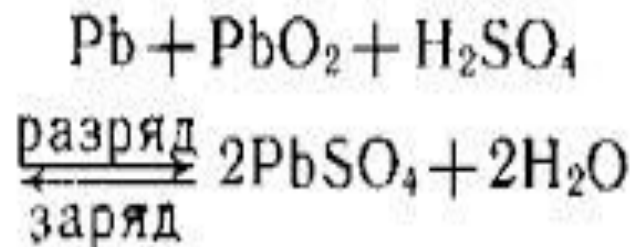
- На рисунке изображён сухой марганцево-цинковый элемент Лекланше с солевым электролитом. Также существуют щелочные элементы, отличие которых заключается только в применении щелочного электролита. Они отличаются более высокой мощностью и более длительным сроком хранения.



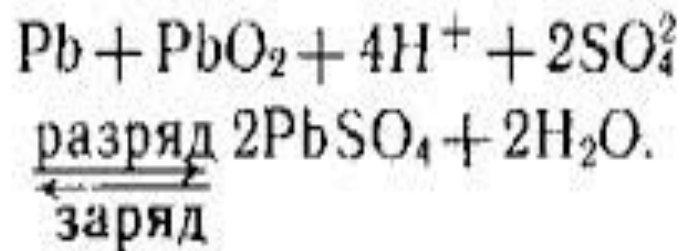
Аккумулятор



Уравнения работы аккумулятора



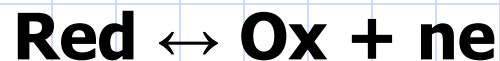
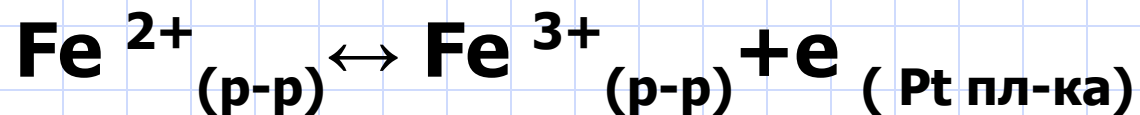
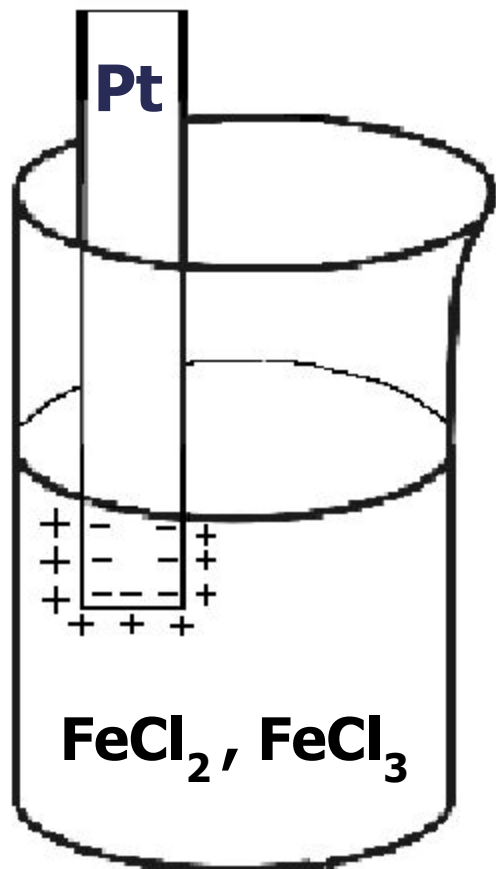
или более подробно



Топливный элемент



Окислительно-восстановительные потенциалы



Red - восстановленная форма

Ox – окисленная форма

Уравнение Нернста-Петерса:

$$E_{\text{ок. ф./в.ф.}} = E^0_{\text{ок. ф./в.ф.}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{окисл. ф-ма}}}{C_{\text{восст. ф-ма}}}$$

Стандартный ОВ потенциал

ОВ потенциал зависит от:

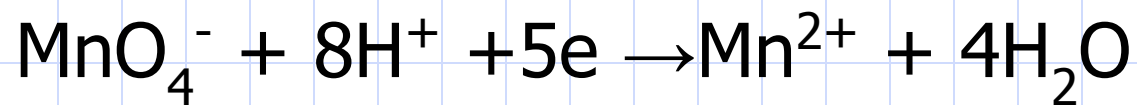
- температуры
- природы окислителя и восстановителя
- концентрации окисленной и восстановленной форм
- pH среды

Стандартный ОВ потенциал

ЭДС ГЭ, составленного из окислительно-восстановительной системы, содержащей окисленную и восстановленную формы в концентрациях 1 моль/л и НВЭ – есть

стандартный ОВ потенциал данной ОВ системы

Если составить ГЭ из $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ и $(\text{Pt}), \text{H}_2|2\text{H}^+$, то стандартный ОВ потенциал = +1,51 В.



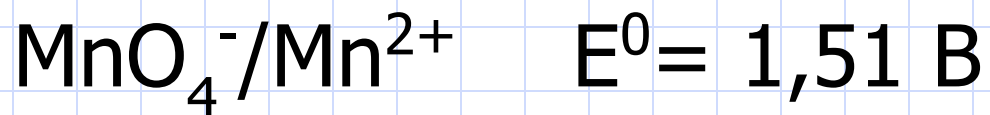
$$a(\text{MnO}_4^-) = a(\text{Mn}^{2+}) = 1 \text{ моль/л}$$

$$a(\text{H}^+) = 1 \text{ моль/л}$$

В реальных условиях расчет ОВ потенциала системы $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ производится по уравнению Нернста-Петерса:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Чем больше стандартный ОВ потенциал системы, тем в большей степени выражены ее окислительные свойства в стандартных условиях. Например,



Критерии самопроизвольного протекания ОВ реакций

$$\Delta G < 0$$

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \sum \Delta G_{\text{прод.}} - \sum \Delta G_{\text{исх.в.}}$$

$$\Delta G = -A_{\text{полезная}} = -A_{\text{эл.}} \longrightarrow \text{Эл. работа по переносу электронов}$$
$$A_{\text{эл.}} = q \Delta E \longrightarrow \text{Разность потенциалов между электродами}$$

Переносимый эл.
заряд

$$q = nF$$

Число электронов, переходящих в элементарном акте ОВР

$$\Delta E = E_{\text{ок-ля}} - E_{\text{в-ля}}$$

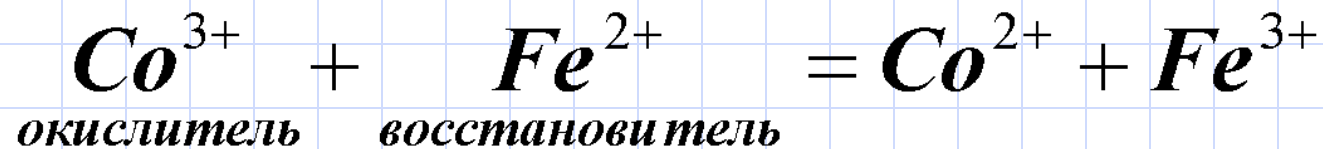
$$\Delta G = -nF \Delta E$$

если $\Delta G < 0$, то $\Delta E > 0$

Пример:

$$\mathbf{Co}^{3+} / \mathbf{Co}^{2+} \quad E_{(ок., в.)}^0 = 1,84 \text{ В}$$

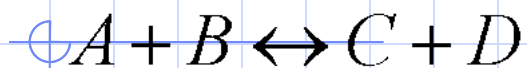
$$\mathbf{Fe}^{3+} / \mathbf{Fe}^{2+} \quad E_{(ок., в.)}^0 = 0,77 \text{ В}$$



$$\Delta E = E_{ок.}^0 - E_{восс.}^0 = 1,84 - 0,77 = 1,07$$

$\Delta E > 0$, следовательно, реакция протекает
самопроизвольно слева направо

Глубина протекания ОВ реакций



$$K_{x.p.} = \frac{[C][D]}{[A][B]}; \quad \Delta G^0 = -RT \ln K_{x.p.}$$

$$\Delta G^0 = -nF \Delta E$$

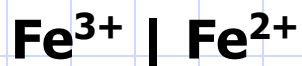
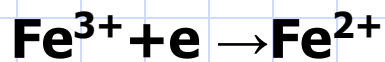
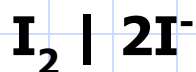
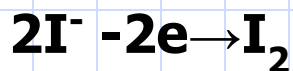
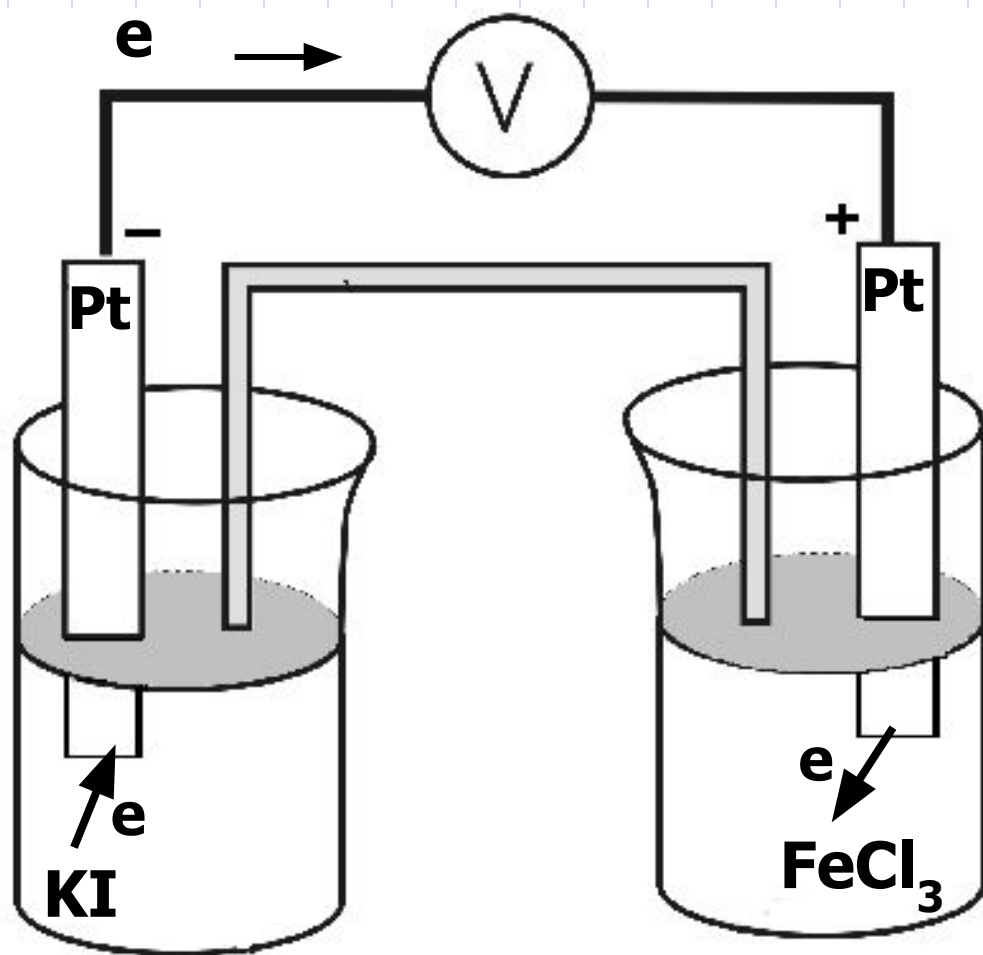
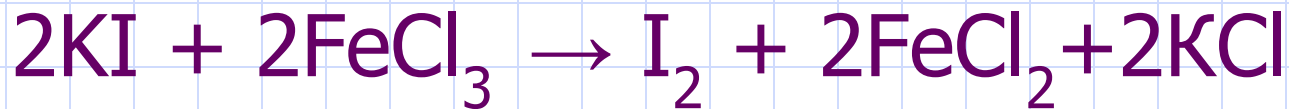
$$RT \ln K_{x.p.} = nF \Delta E = nF (E_{ок-ля}^0 - E_{в-ля}^0)$$

$$\ln K_{x.p.} = \frac{nF (E_{ок-ля}^0 - E_{в-ля}^0)}{RT}$$

$\ln K_{x.p.}$ тем больше, чем больше разность $E_{ок-ля}^0 - E_{в-ля}^0$,

а $K_{x.p.}$ оценивает глубину протекания хим. реакции

Окислительно- восстановительные ГЭ



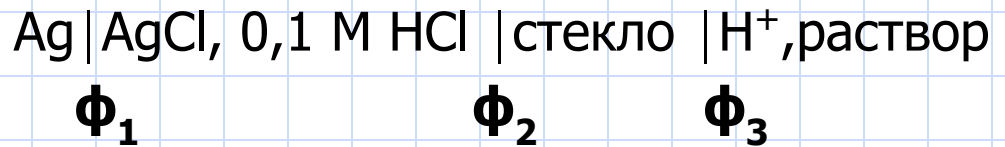
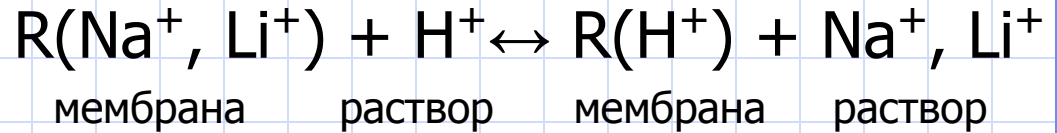
При замыкании цепи в левом полуэлементе идет процесс окисления - I^- отдавая электроны платине, превращаются в I_2 , в результате пластинка заряжается условно отрицательно.

В правом полуэлементе Fe^{3+} забирает электроны с пластинки превращаясь в Fe^{2+} , пластинка заряжается условно положительно.

Система стремится выровнять заряды на пластинках за счет перемещения электронов по внешней цепи.

Ионоселективные электроды

Стеклянный электрод



$$\Phi_{\text{стекл.}} = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3$$

Φ_1 - потенциал внутреннего хлорсеребряного электрода (const)

Φ_2 - потенциал внутренней поверхности стеклянной мембраны (const)

Φ_3 - потенциал наружной поверхности стеклянной мембраны (переменная)

$$\Phi_1 + \Phi_2 = K$$

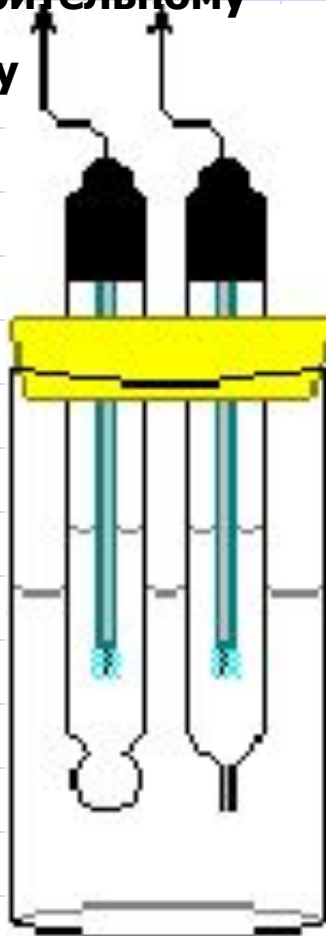
$$\Phi_{\text{стекл.}} = K + 0,059 \lg a(\text{H}^+) \text{ или}$$

$$\Phi_{\text{стекл.}} = K - 0,059 \text{ pH}$$

Определение pH в лабораторном практикуме



К измерительному
прибору



ЭДС представленной цепи $E_{\text{цепи}}$:

$$E_{\text{цепи}} = E_{\text{х.с.}} - E_{\text{ст.}}$$

$$E_{\text{цепи}} = E_{\text{х.с.}} - K + 0,059\text{pH}$$

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{цепи}} - E_{\text{х.с.}} - K}{0,059} = \frac{E_{\text{цепи}} - \text{const}}{0,059}$$