

# Электрохимия, часть 2

• В электрохимии выделяют 2 основных вида процессов:

• 1) **самопроизвольные процессы**, которые реализуются в аккумуляторах, в гальванических и топливных элементах, при коррозионных процессах;

• 2) **не самопроизвольные процессы** – это электролиз растворов и расплавов (осаждение металлов, синтез органических и неорганических веществ, перекиси водорода, а также получения газов ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ )).

Взаимное превращение электрической и химической форм энергии происходит в электрохимических системах, состоящих из:

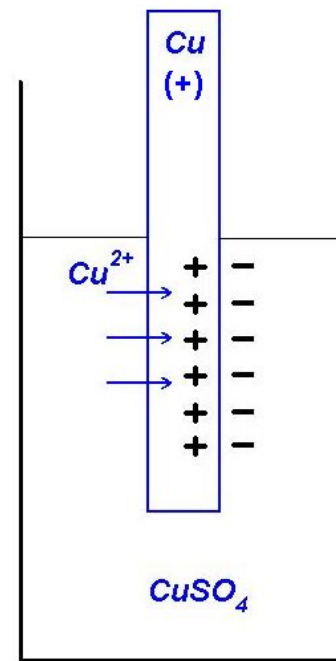
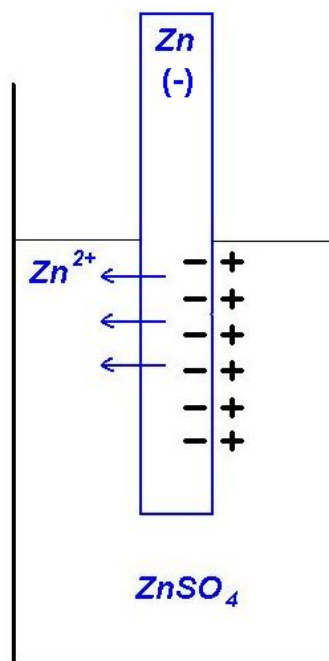
- **проводников первого рода** – веществ, обладающих электронной проводимостью и находящихся в контакте с электролитом - **металлов**;
- **проводников второго рода** – веществ, обладающих ионной проводимостью – **электролитов**.

Двойной электрический слой, его строение. Электродный потенциал.

При погружении металла в раствор происходит переход катионов с металла в раствор или из раствора на металл. Металлическая пластинка, погруженная в раствор электролита, называется **электродом**.

## Простейший электрод

—  
металлическая пластинка,  
погруженная в водный раствор соли этого металла



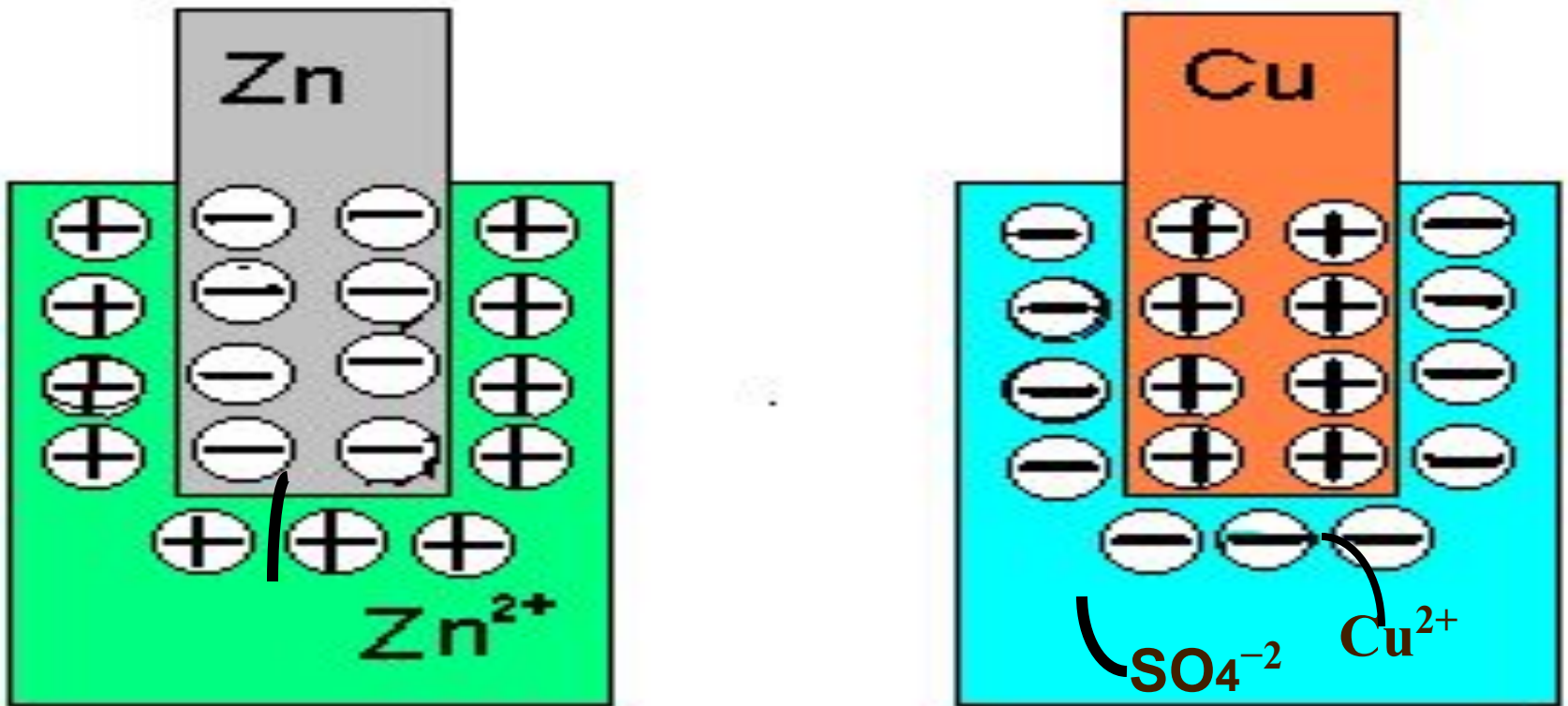
## ***Цинковый и медный электроды.***

При погружении, цинковой пластинки, более активного металла, в раствор соли цинка  $ZnSO_4$  происходит отрыв ионов цинка  $Zn^{2+}$  от кристаллической решетки металла под влиянием полярных молекул растворителя. В результате перехода катионов в раствор металл приобретает **отрицательный** заряд за счет оставшихся на нем электронов, а прилежащий к нему слой раствора заряжается положительно за счет катионов, удерживаемых отрицательным зарядом металла. При погружении медной пластинки, менее активного металла, происходит процесс осаждения катионов из раствора на металле. Пластика приобретает **положительный** заряд

**На границе раздела фаз возможны переходы поверхностных частиц из одной фазы в другую:**



Переход заряженных частиц через границу «раствор-металл» сопровождается возникновением на границе раздела **двойного электрического слоя (ДЭС)**. ДЭС создается электрическими зарядами, находящимися на металле, и ионами противоположного заряда, ориентированными в растворе у поверхности электрода





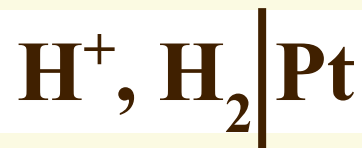
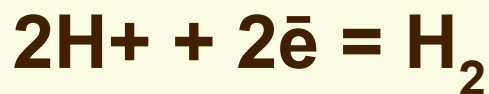
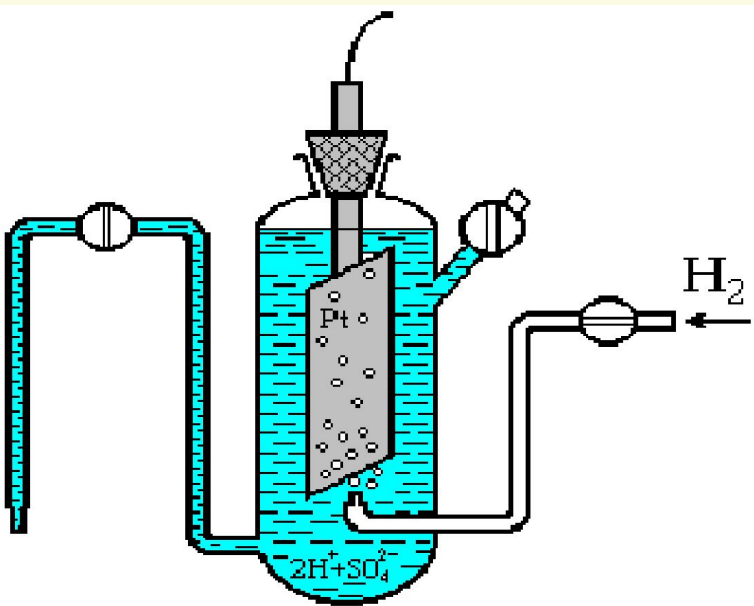
- Между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которая называется **электродным потенциалом** или **потенциалом электрода ( $\phi$ )**.

- **Электродный потенциал зависит от** природы материала электрода,
  - температуры,
  - концентрации раствора и других свойств системы.
- 
- Абсолютное значение электродного потенциала измерить нельзя. Его измеряют относительно **электрода сравнения в стандартных условиях.**

# Стандартные электроды. Водородный

## электрод

**Стандартные электроды** - это электроды, работающие при стандартных условиях: температуре **298 K (25°C)**, давлении **101325 Па** и концентрации ионов в растворе **1 моль/л**.



**Стандартный водородный электрод** представляет собой платиновую пластинку, покрытую тонким слоем рыхлой пористой платины (для увеличения поверхности электрода) и опущенную в водный раствор серной кислоты. Через раствор серной кислоты пропускают водород под атмосферным давлением.

# Стандартные электродные потенциалы

Потенциалы других электродов, измеренные в стандартных условиях по отношению к стандартному водородному электроду, называются *стандартными электродными потенциалами* или *окислительно-восстановительными потенциалами*.

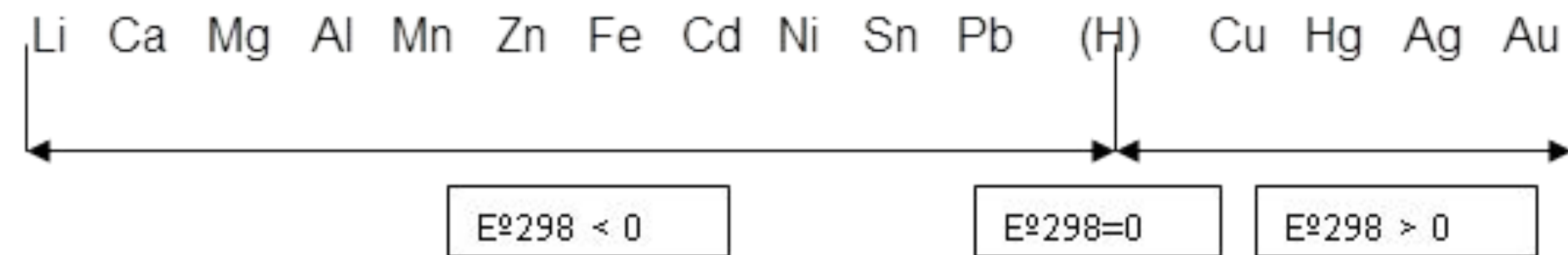
Обозначаются как  $\phi^\circ$  ( $E^\circ$ )

Электродный потенциал водородного электрода принят равным нулю

$$\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0V$$

# Электрохимический ряд напряжений металлов

По величине стандартных электродных потенциалов металлы расположены в ряд, называемый электрохимическим рядом напряжений:



# Ряд напряжений металлов:

Электр. процесс $\phi^0$ , В	Электр. процесс $\phi^0$ , В
$K - e^- = K^+ - 2,92$	$Co - 2e^- = Co^{2+} - 0,28$
$Ba - 2e^- = Br^{2+} - 2,91$	$Ni - 2e^- = Ni^{2+} - 0,25$
$Ca - 2e^- = Ca^{2+} - 2,87$	$Sn - 2e^- = Sn^{2+} - 0,14$
$Na - e^- = Na^+ - 2,81$	$Pb - 2e^- = Pb^{2+} - 0,13$
$Mg - 2e^- = Mg^{2+} - 2,36$	$H_2 - 2e^- = 2H^+ 0,00$
$Be - 2e^- = Be^{2+} - 1,85$	$Bi - 3e^- = Bi^{3+} 0,22$
$Al - 3e^- = Al^{3+} - 1,66$	$Cu - 2e^- = Cu^{2+} 0,34$
$Mn - 2e^- = Mn^{2+} - 1,18$	$Ag - e^- = Ag^+ 0,80$
$Zn - 2e^- = Zn^{2+} - 0,76$	$Hg - 2e^- = Hg^{2+} 0,85$
$Fe - 2e^- = Fe^{2+} - 0,44$	$Pt - 2e^- = Pt^{2+} 1,19$
$Cd - 2e^- = Cd^{2+} - 0,40$	$Au - 3e^- = Au^{3+} 1,50$

# Свойства ряда напряжений металлов

- Восстановительная активность Me в ряду напряжений уменьшается слева направо
- Окислительная способность катионов Me увеличивается слева направо
- Все Me с  $\phi^0 < 0$  В (кроме Pb), вытесняют  $H_2$  из разбавленных растворов кислот (HCl разб.,  $H_2SO_4$  разб.).
- Каждый предшествующий Me в ряду напряжений вытесняет любой последующий Me из раствора его соли.
- Чем дальше расположены друг от друга Me в ряду напряжений, тем бóльшую электродвижущую силу ( $\varepsilon$ ) будет иметь построенный из них гальванический элемент.

## Химические свойства металлов

Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H<sub>2</sub>) Cu Hg Ag Pt Au

Окисляются при комнатной температуре	При комн. t° окисл. только с поверх.	Окисляются только при нагревании	При t° не окисляются
При обычных условиях взаимодействуют с водой с образованием щелочи и H <sub>2</sub> ↑	С водой взаимодействуют только при нагревании с образованием оксида и H <sub>2</sub> ↑ <b>Помни!</b> $2Al + 6HON \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow$ (если снять оксидную пленку)		С водой не взаимодействуют

Коррозионная устойчивость чистых металлов усиливается →

Из растворов кислот вытесняют водород (исключение HNO <sub>3</sub> ) <b>Помни!</b> Щелочные и щелочноземельные металлы в водных растворах взаимодействуют прежде всего с H <sub>2</sub> O	Из растворов кислот не вытесняют водород
Взаимодействуют <b>с серной кислотой (конц.)</b> . В зависимости от условий и восстановительных свойств Me образуются SO <sub>2</sub> , S, H <sub>2</sub> S (Fe, Ni и некоторые металлы в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц.) на холоду пассивируются).	Не взаимодействуют

Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H<sub>2</sub>) Cu Hg Ag Pt Au



# Расчет электродного потенциала. Уравнение Нернста

**Если условия отличаются от стандартных:**

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Me}^{n+}]$$

**$E^{\circ}$**  - станд.эл.потенциал Me, В

**$n$**  – число  $e^{-}$  в процессе

**$F$**  – число Фарадея **96500** Кл/моль

# Ещё один вид уравнения Нернста:

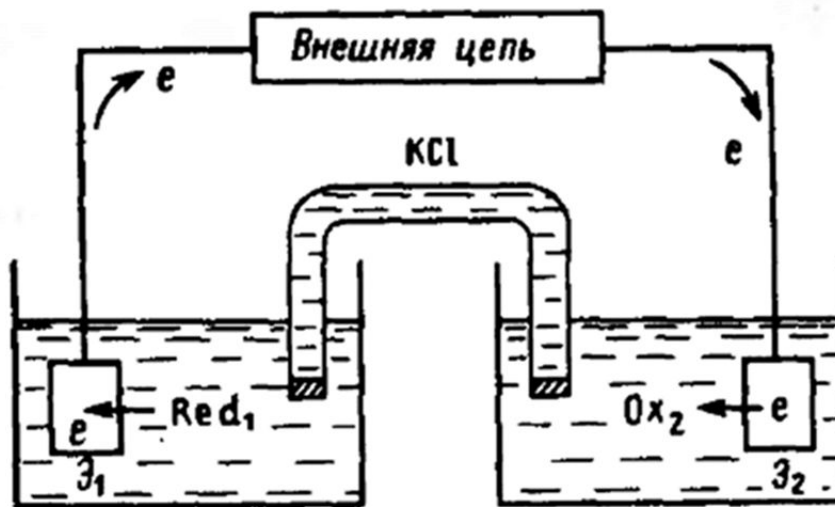
- $$\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln[Me^{+n}],$$

- ИЛИ

$$\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi^0 + \frac{0,059}{z} \lg[Me^{+n}].$$

# Электрохимическая ячейка. Гальванический элемент

Электрохимическая система, состоящая из двух электродов, погруженных в раствор электролита и соединенных между собой электрической цепью (внешней и внутренней), называется *электрохимической ячейкой*.



Электрохимическая ячейка

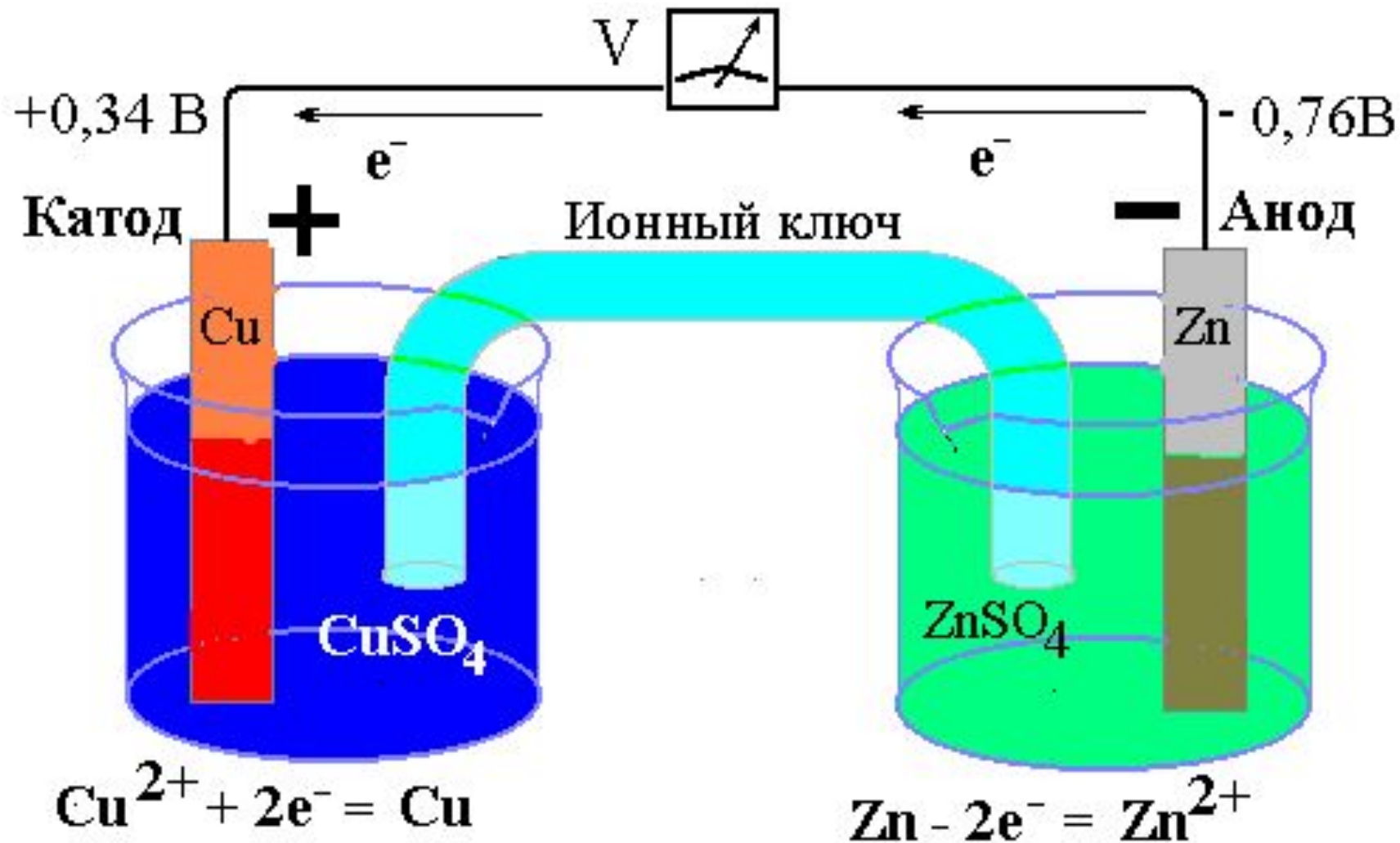
**Два основных типа электрохимических ячеек:**  
**гальванический элемент;**  
**электролитическая ячейка.**

В **гальваническом элементе** *самопроизвольно* протекает химическая реакция, в результате чего он является источником электрической энергии (химическим источником тока) (батарейки, аккумуляторы).

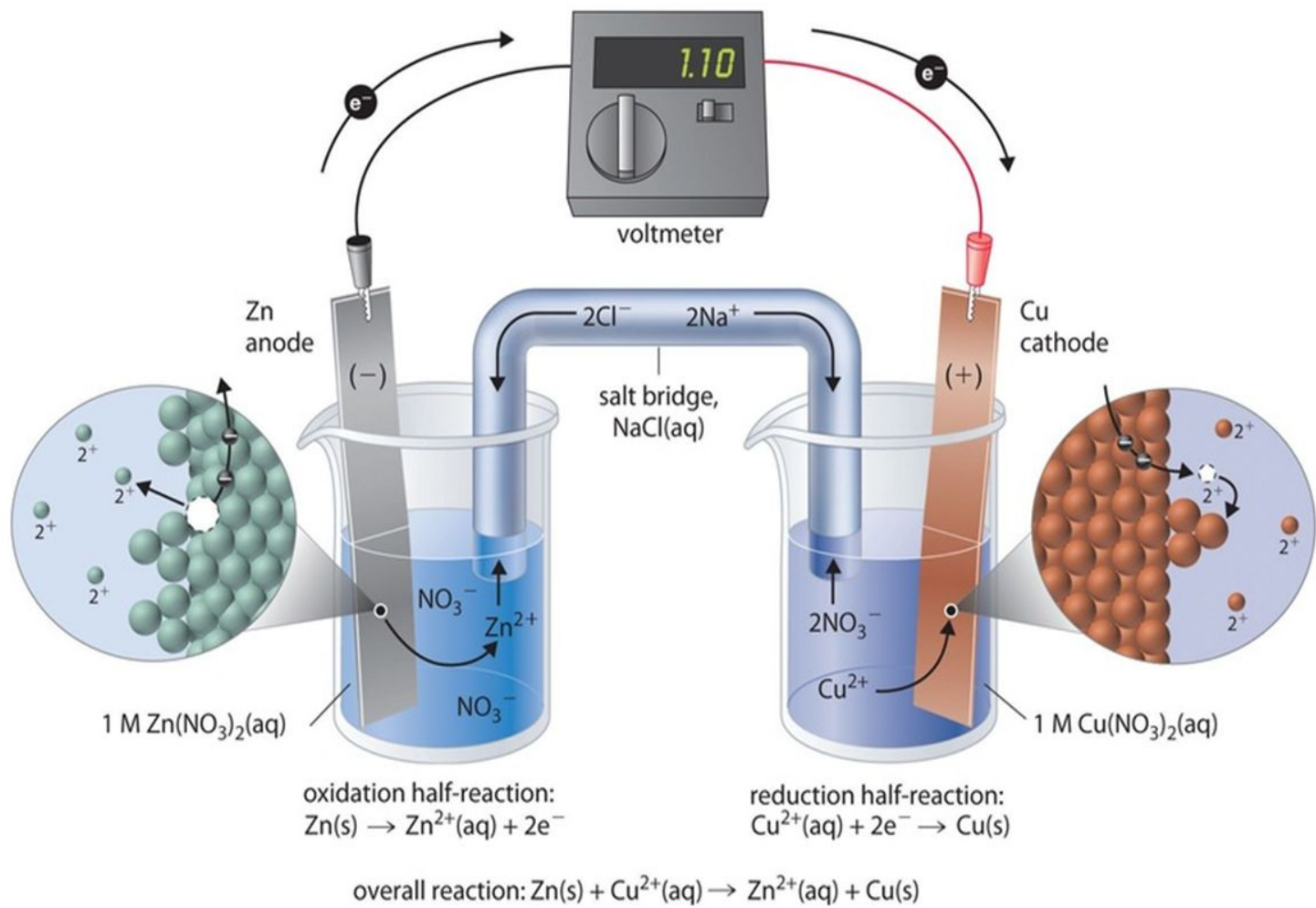
В **электролитической ячейке** наоборот электрическая энергия внешнего источника напряжения, необходима для протекания *несамопроизвольной* химической реакции в направлении, противоположном по сравнению с реакцией в гальваническом элементе (электролиз).

# Гальванический элемент

*Гальваническим элементом* называется прибор (устройство), в котором энергия химической реакции превращается в электрическую.



Накапливание ионов  $Zn^{+2}$  в первом сосуде и  $SO_4^{2-}$  – во втором приведёт к остановке реакций. Во избежание этого оба раствора соединяют с помощью U-образной трубки («солевого мостика», «ионный ключ»), заполненной раствором электролита (как правило, KCl + агар-агар). Это делает возможной диффузию ионов  $Zn^{+2}$  и  $SO_4^{2-}$  (можно использовать также мембрану).



(a)

(b)

## Электроды гальванического элемента:

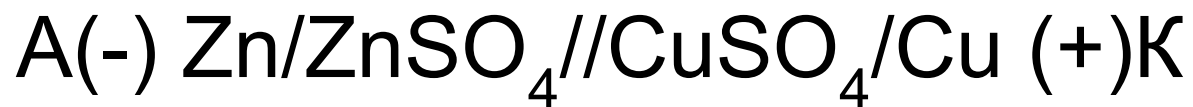
**Анод** (отрицательный электрод, восстановитель, процесс окисления) – электрод, изготовленный из более активного Me, с **меньшим значение потенциалa  $\phi^0$** .

**Катод** (положительный электрод, окислитель, процесс восстановления) – электрод, изготовленный из менее активного Me, с **большим значение потенциалa  $\phi^0$** .

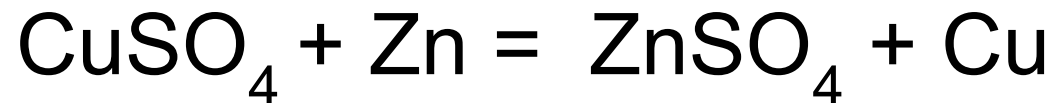
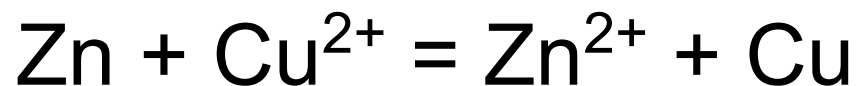
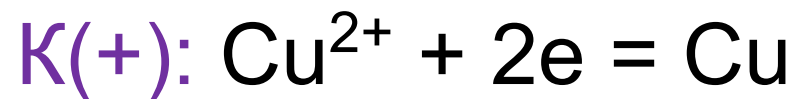
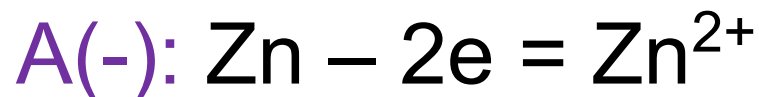
В гальванических элементах перенос электронов от восстановителя к окислителю происходит по внешнему пути, а не непосредственно между реагентами.



## Электрохимическая схема гальванического элемента



Токообразующая реакция:



Разность потенциалов катода и анода называется **электродвижущей силой** (**ЭДС**) гальванического элемента и вычисляется по формуле:

$$\text{ЭДС} = E^{\circ}_{\text{катода}} - E^{\circ}_{\text{анода}}$$

$$\begin{aligned} \text{ЭДС} &= \Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{катода}} (\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) - E^{\circ}_{\text{анода}} (\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = \\ &= 0,34 - (0,76) = 1,1 \text{ В} \end{aligned}$$

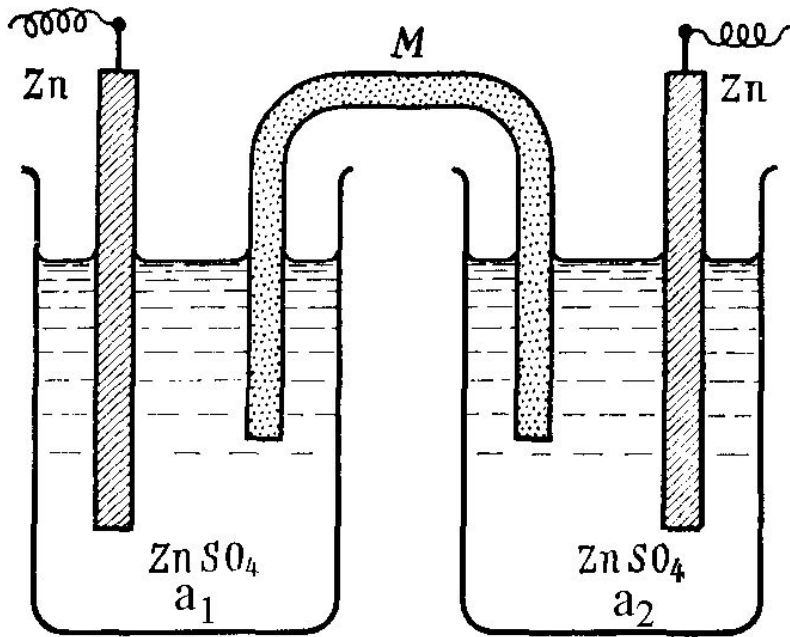
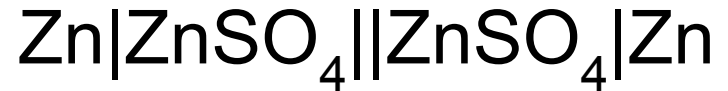
При этом ЭДС всегда будет величиной положительной.

Гальванический элемент, в котором источником энергии является не химическая реакция, а работа выравнивания концентраций (активностей) ионов, называется **концентрационным**.

Он может состоять из двух одинаковых металлических электродов, погруженных в растворы одной и той же соли, но с различной концентрацией (активностью) ионов металла.

Например: цинковая

концентрационная цепь:



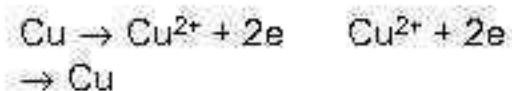
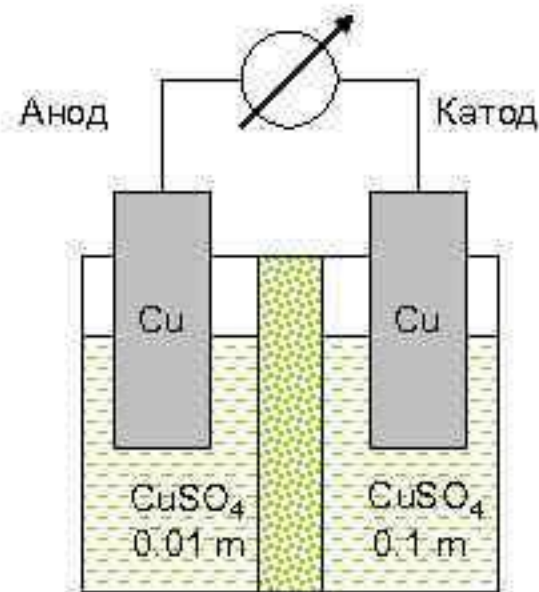
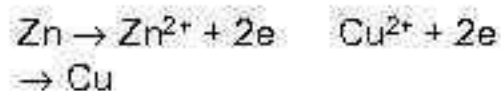
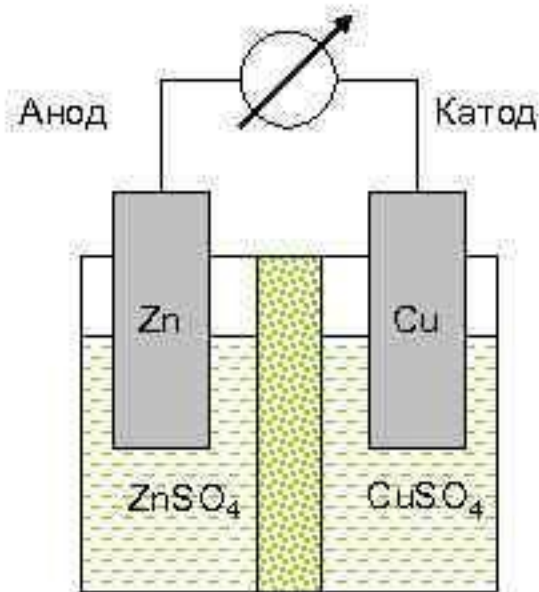
Электрод, находящийся в более разбавленном растворе, растворяется, (**анод**), электрод в более концентрированном является **катодом**, на нем восстанавливаются ионы металла.

# Элементы равновесной электрохимии, ионоселективные электроды

Гальванические элементы

Химические элементы

Концентрационные элементы



## Расчет ЭДС

### Расчет ЭДС химического гальванического элемента:

Например для элемента Якоби-Даниэля ЭДС рассчитывается с помощью уравнения Нернста. ЭДС всегда является положительной величиной и равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = \phi_{Cu} - \phi_{Zn}$$

$$E = \phi_{Cu}^0 - \phi_{Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$

ЭДС концентрационного гальванического элемента  
равна:

$$E = \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_1}{a_2}$$

При этом  $a_1 > a_2$

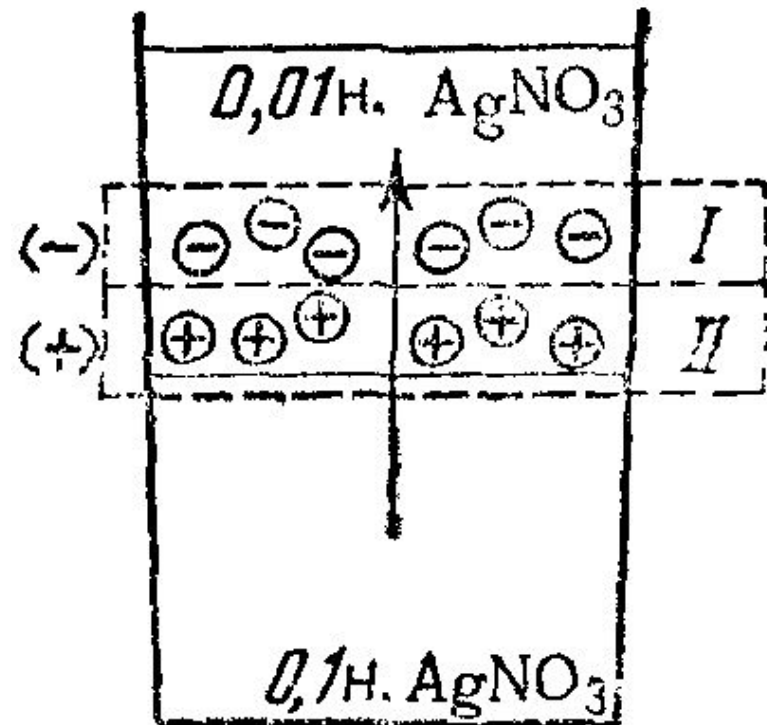
**Диффузионные потенциалы** возникают на границе соприкосновения двух растворов (растворы разных веществ или растворы одного и того же вещества, но с разными концентрациями).

При соприкосновении двух растворов происходит взаимопроникновение в них частиц (ионов) растворенных веществ вследствие процесса диффузии.



**Причина возникновения диффузионного потенциала заключается в неодинаковой подвижности ионов растворенных веществ. Если ионы электролита обладают разной скоростью диффузии, то более быстрые ионы постепенно оказываются впереди менее подвижных. Образуются как бы две волны разнозаряженных частиц.**

***Если смешиваются растворы одного и того же вещества, но с разной концентрацией, то более разбавленный раствор приобретает заряд, совпадающий по знаку с зарядом более подвижных ионов, а менее разбавленный – заряд, совпадающий по знаку с зарядом менее подвижных ионов.***



Электроды сравнения и индикаторные  
электроды (самостоятельно повторить)