

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Электродные потенциалы

О направлении протекания ОВР можно судить по величине ΔG системы.

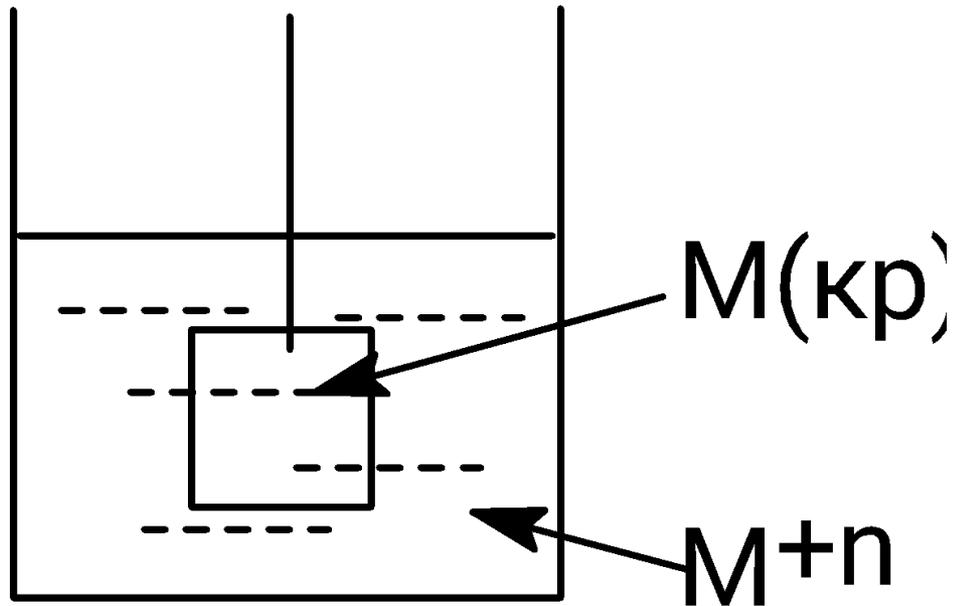
Кроме того, для количественной характеристики окислительно-восстановительной активности веществ используются электродные или окислительно-восстановительные потенциалы E .

Связь между ΔG и E

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

$$-\Delta G(\text{Дж}) = 96495n\Delta E(\text{В})$$

Возникновение окислительно-восстановительного потенциала



Состояние равновесия зависит от природы металла, концентрации ионов металла в растворе, температуры и давления

Окислительно-восстановительный потенциал

Электродный потенциал (E) – это разность потенциалов, возникающая между металлом и окружающей его жидкой фазой.

Электродный потенциал является характеристикой окислительно-восстановительной способности металла в виде твердой фазы.

Стандартный электродный потенциал (E^0)

При C_M (ионов) = 1 моль/л и $T = 298$ К

$$E = E^0$$

В других условиях (В.Нернст, 1888) :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Окисленная форма}]}{[\text{Восстановленная форма}]}$$

где: E^0 - стандартный электродный потенциал, В;

$R = 8,31$ Дж/моль·К, универсальная газовая постоянная;

n - зарядовое число ионов;

$F = 96\,485$ Кл/моль, постоянная Фарадея;

T - температура, К.

Стандартный электродный потенциал (E^0)

После подстановки:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Окисленная форма}]}{[\text{Восстановленная форма}]}$$

Измерение величины E

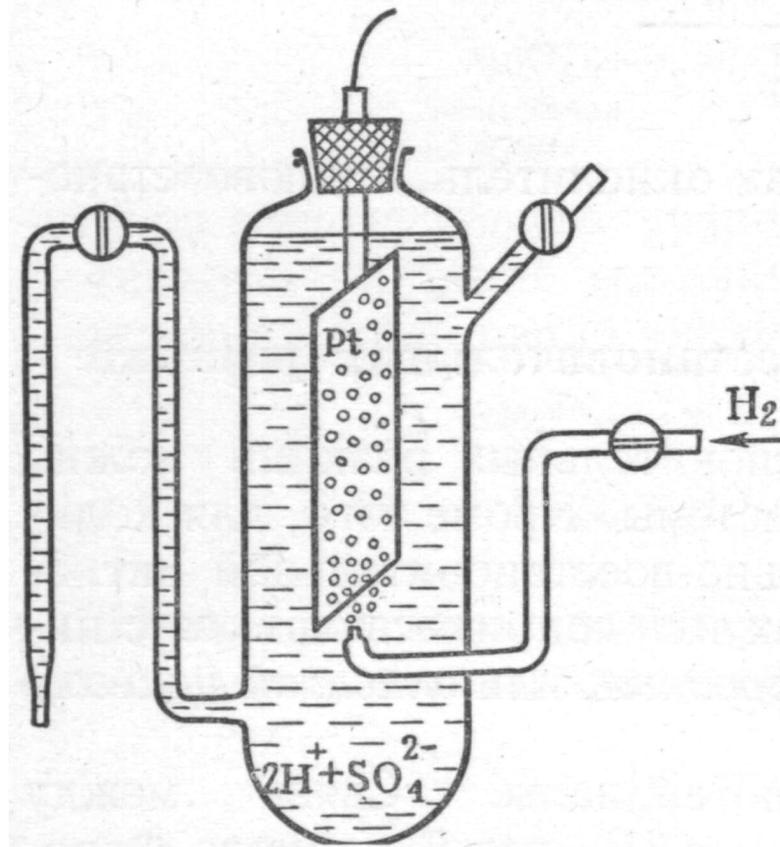
Величину стандартного электродного потенциала определяют по отношению к водородному электроду, стандартный электродный потенциал которого произвольно принят равным 0 В.

Водородный электрод



$$E^0_{2\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{Pt})} = 0 \text{ В}$$

Водородный электрод



Измерение электродного потенциала

$$\text{ЭДС} = E_{\text{ИЗМ}} - E^0_{2H^+ / H_2(Pt)} = E_{\text{ИЗМ}}$$

Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют электрохимический ряд напряжений металлов (ряд

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Li	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Be	Mn	Cr	Zn	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Sb	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----------------	----	----	----	----	----	----

ОСЛАБЛЕНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ МЕТАЛЛОВ



ОСЛАБЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ



Направление окислительно-восстановительных реакций

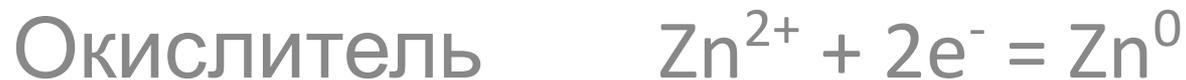
$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0,$$

где $\Delta E^0 = \text{ЭДС} = E^0(\text{ок}) - E^0(\text{восст})$.

Для того, чтобы ОВР была возможна, необходимо чтобы

$$\Delta E^0 > 0 \text{ или } E^0(\text{ок}) > E^0(\text{восст})$$

Направление окислительно-восстановительных реакций



$$E^0_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}} = -0,44 \text{ В};$$

$$E^0_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = -0,76 \text{ В};$$

$$\begin{aligned} \Delta E^0 = \text{ЭДС} &= E^0(\text{ок}) - E^0(\text{восст}). = \\ &= -0,76 - (-0,44) = -0,32 \text{ В}, \end{aligned}$$

Отсюда, ОВР не протекает

Направление окислительно-восстановительных реакций

- **Пример:** $\text{Zn} + \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Fe}$
Окислитель $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}^0$
Восстановитель $\text{Zn}^0 - 2e^- = \text{Zn}^{2+}$
- $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В};$
- $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В};$
- $\Delta E^0 = \text{ЭДС} = E^0(\text{ок}) - E^0(\text{восст}). =$
- $= -0,44 - (-0,76) = 0,32 \text{ В},$
- Отсюда, ОВР протекает

О связи между ΔE^0 и ΔG^0 реакции

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

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

$$RT \ln K_p = nF\Delta E^0$$

$$K_p = e^{\frac{nF\Delta E^0}{RT}}$$

(способ определения K_p)

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Гальванический элемент

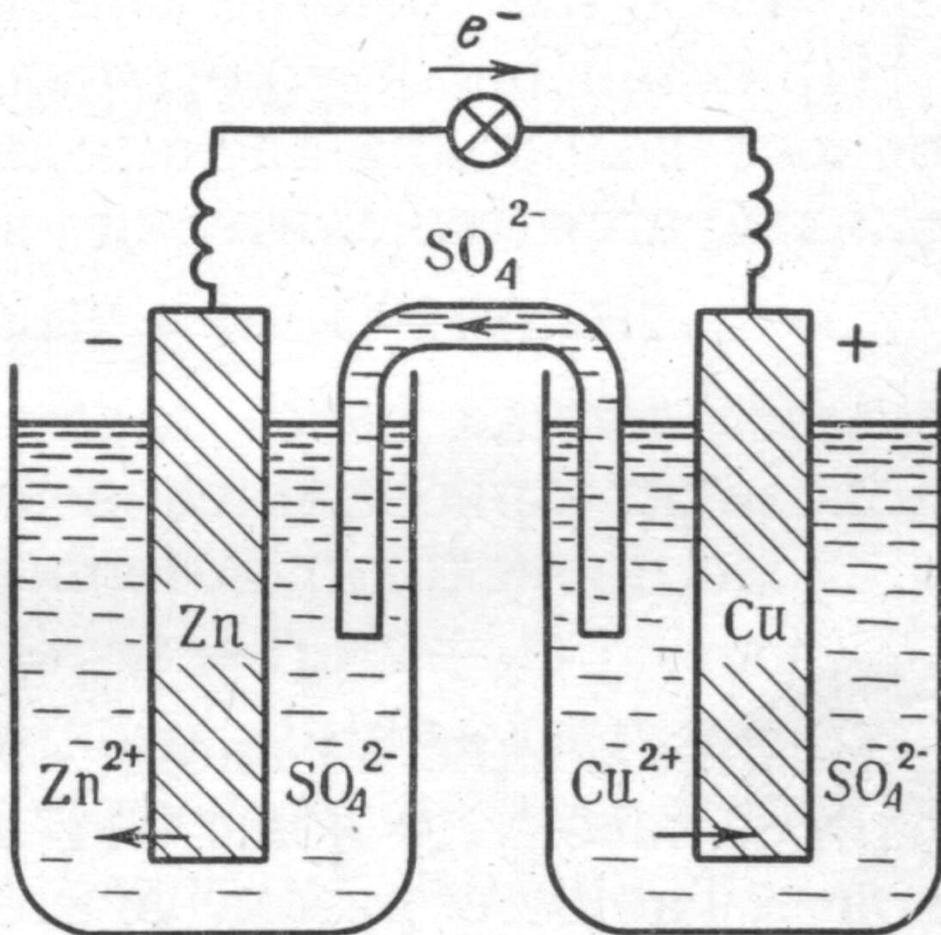
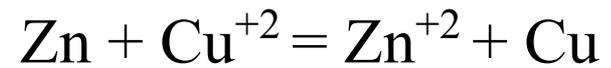


Схема гальванического
элемента

[Н.С.АХМЕТОВ. С.223]



Гальванический элемент

Два металла и растворы их ионов составляют ячейку, которая может генерировать электрический ток.



Растворение Zn

E^1



Осаждение Cu

E^2

$$\text{ЭДС} = E^2 - E^1 > 0$$

\ominus

\oplus

Элемент: $\text{Zn}_{(\text{ТВ})} | \text{ZnSO}_{4(\text{р-р})} || \text{CuSO}_{4(\text{р-р})} | \text{Cu}_{(\text{ТВ})}$

Гальванический элемент

Анод - электрод, на котором идет процесс окисления;

Катод - электрод, на котором идет процесс восстановления.

$$\text{ЭДС} = \Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}}$$

Гальванический элемент

$$\text{ЭДС} = \Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}}$$

Пример:

$$E^0_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} = 0,34 \text{ В (окислитель)}$$

$$E^0_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = -0,76 \text{ В (восстановитель)}$$

$$\text{ЭДС} = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В.}$$

Гальванический элемент

Элемент Лекланше (Ж.Лекланше, 1865 г.):

Электролит – паста с NH_4Cl

$(-)\text{Zn} \mid \text{NH}_4\text{Cl}, \text{ZnCl}_2 \mid \text{MnO}_2 (+)$



Свежий от 1,55 до 1,85 В

Гальванический элемент

"Щелочные" (Alkaline)

Мировое производство 7-9 млрд штук в год

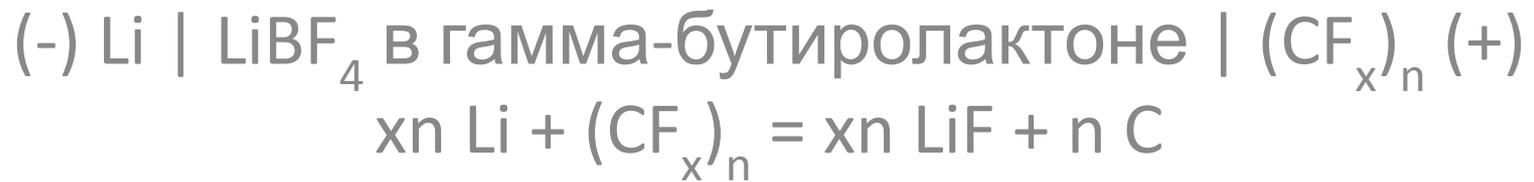
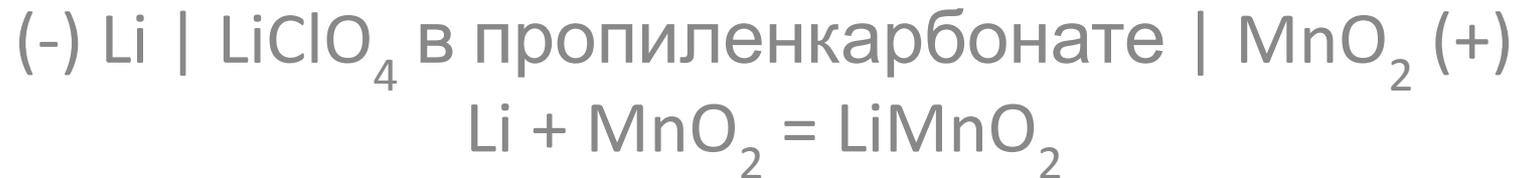
Электролит – KOH

(-)Zn | KOH | MnO₂ (+)



Гальванический элемент

"Литиевые"



Аккумуляторы

Аккумуляторы – химические источники тока многократного действия.

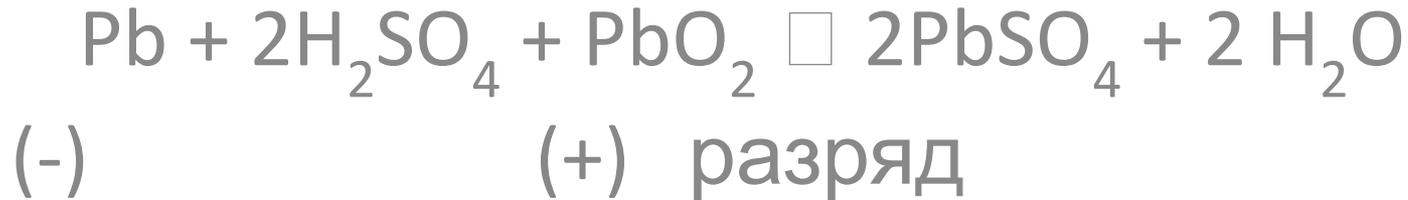
По принципу работы и основным элементам конструкции аккумуляторы не отличаются от гальванических элементов, но электродные реакции, а также суммарная токообразующая реакция в аккумуляторах – обратимы.

Аккумуляторы

Свинцовый аккумулятор

ЭДС мин. 2,1 В; зарядный ток = 1/10 емкости;
емкость 3-4 Ач/кг

заряд



100 млн. аккумуляторов в год – 2 млн. т. свинца (50% производства)

Аккумуляторы

Щелочные

ЭДС мин. 1,1 В; зарядный ток = 1/4 емкости;
емкость 3,5-8 Ач/кг



Электролиз

Определение

Электролиз - совокупность процессов, протекающих при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита.

Отсюда различают:

1. Электролиз расплавов веществ,
2. Электролиз растворов веществ.

Схема процесса электролиза

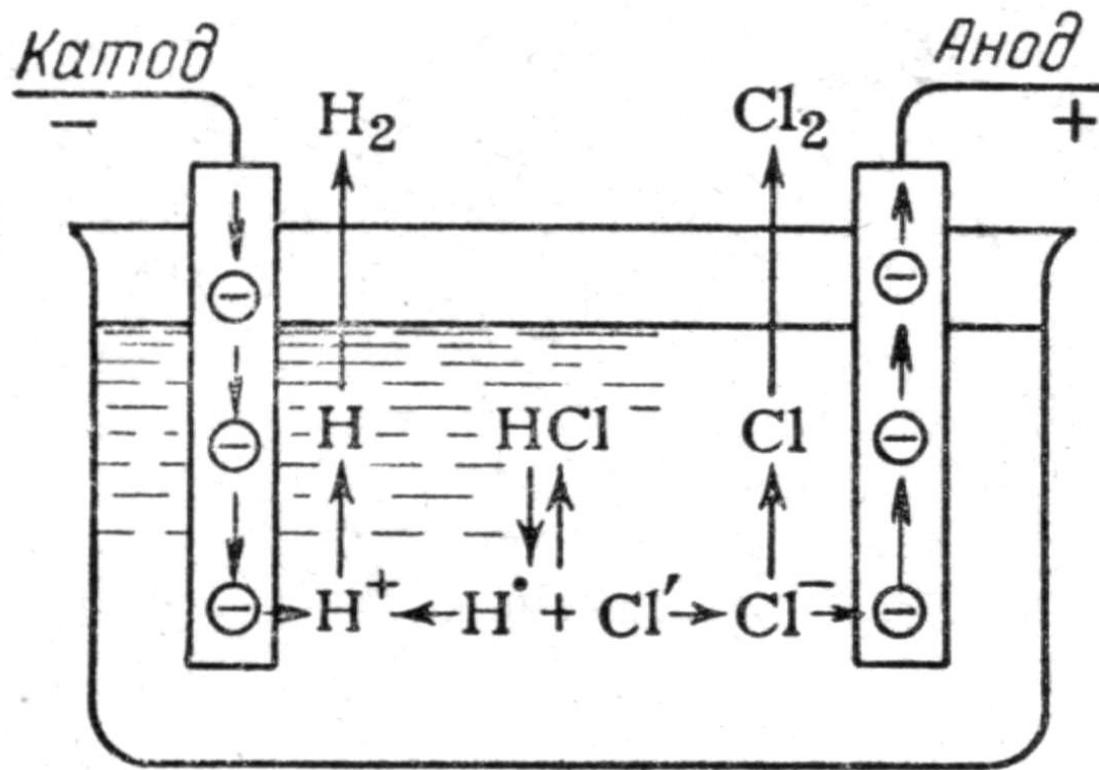


Схема электролиза раствора HCl

Электролиз расплавов

NaCl (расплав)



Катод (-): $\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}^0$ (восстановление)

Анод (+): $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow$ (окисление).

электролиз



Электролиз растворов

Ход электролиза зависит:

от соотношения величин E^0 ионов электролита, ионов H^+ и OH^- , молекул H_2O ;

от материала электрода.

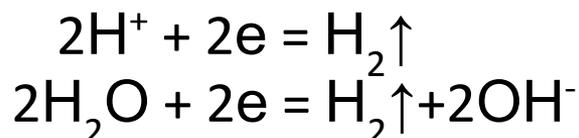
Электролиз растворов

На катоде восстанавливаются окисленные формы электрохимических систем с наибольшей величиной E^0 ;

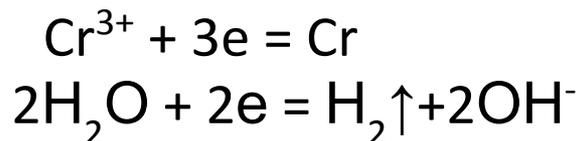
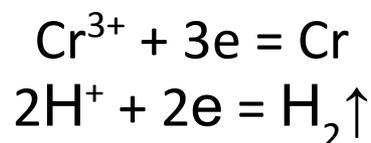
на аноде - окисляются восстановленные формы электрохимических систем с наименьшим значением E^0 .

Катодные процессы

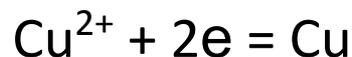
1. Если металл стоит в ряду напряжений левее алюминия (включительно), то на катоде восстанавливаются ионы водорода:



2. Если металл стоит в ряду напряжений правее алюминия, но левее водорода, то на катоде происходят одновременно две реакции:



3. Если металл стоит в ряду напряжений правее водорода, то на катоде восстанавливаются ионы металла:



Анодные процессы

- I. На растворимом аноде (медь, никель) происходит окисление материала анода, и металл переходит в раствор в виде ионов:

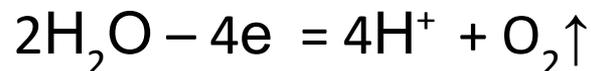
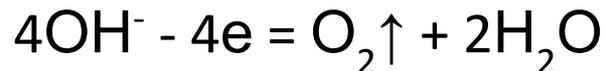


- II. На инертном (нерастворимом) аноде возможны два процесса:

1. Если ионы кислотного остатка не содержат атомов кислорода, то окисляются именно они:



2. Если ионы кислотного остатка содержат атомы кислорода (SO_4^{2-} ; NO_3^- ; CO_3^{2-} ; PO_4^{3-}), то окисляются ионы OH^- :



Электролиз растворов

Конкурирующие процессы:

На аноде (+):



$$E^0_{\text{O}_2+4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ В};$$



$$E^0_{\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O} / 4\text{OH}^-} = 0,40 \text{ В}.$$

На катоде (-):



$$E^0_{2\text{H}^+ / \text{H}_2} = 0 \text{ В};$$



$$E^0_{2\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2+2\text{OH}^-} = -0,83 \text{ В}.$$

Электролиз растворов

Электролиз раствора KI (pH = 7)

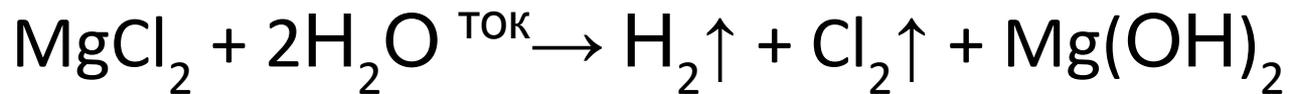
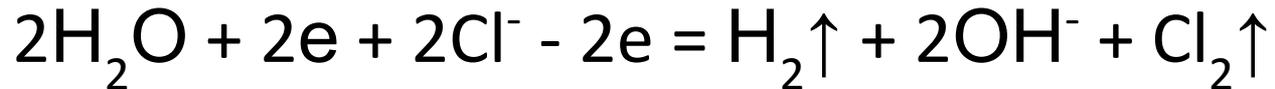
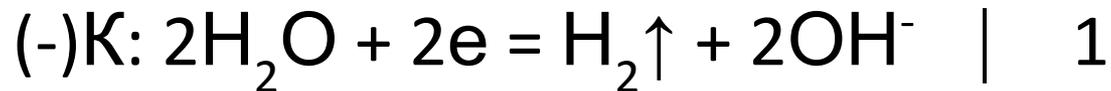


Суммарный процесс:



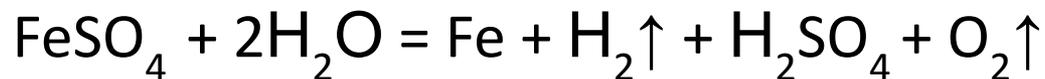
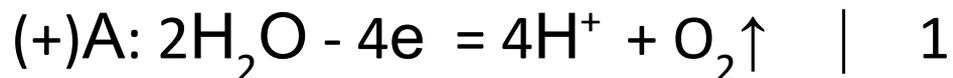
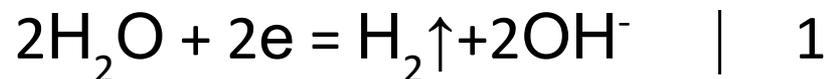
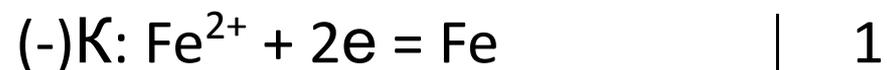
Электролиз водных растворов электролитов.

Электролиз раствора хлорида магния:



Электролиз водных растворов электролитов.

Электролиз раствора сульфата железа:



Законы электролиза

Майкл Фарадей (1791-1867),

1833-1836 г.

$$m = kQ = kIt = \frac{\mathcal{E}}{F} It \quad ,$$

где:

m - масса вещества на электроде (г);

k = - электрохимический эквивалент;

\mathcal{E} – молярная масса эквивалента (г/моль):

$F = 96\,485$ Кл/моль - число Фарадея;

Q - количество электричества (К);

I - сила тока (А);

t - время (сек).