



ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Электрохимические процессы

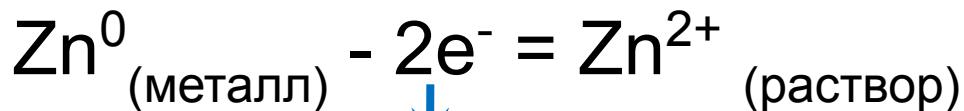
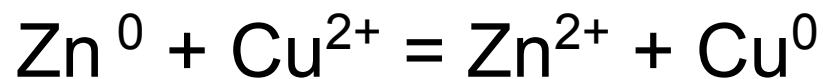
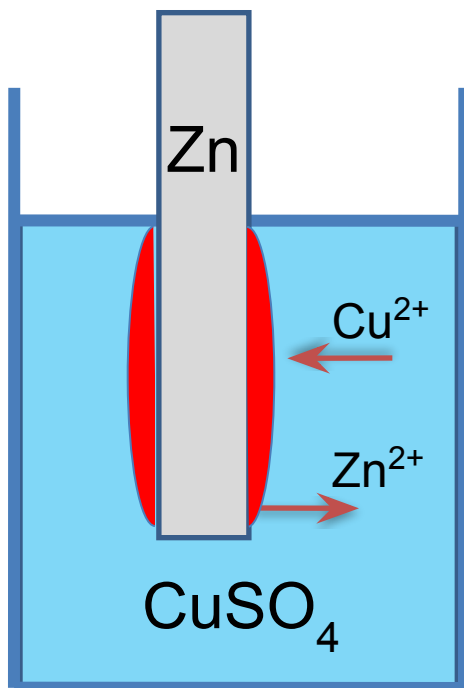
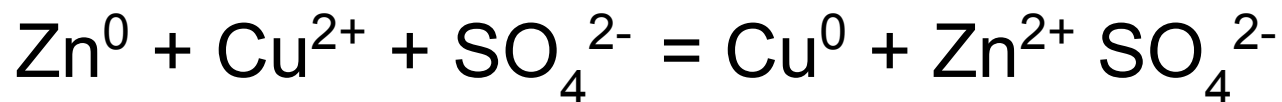
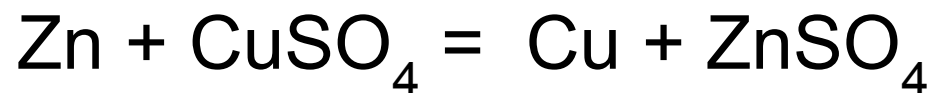
Электрохимия - это наука, которая
изучает процессы,
либо протекающие с возникновением
электрического тока,
либо вызванные электрическим
ТОКОМ.

Электрохимические процессы – это частный случай окислительно-восстановительных р-ций.

ОВР можно осуществлять двумя способами:

- 1) при **прямом** контакте окислителя и восстановителя, когда электроны переходят от восстановителя к окислителю непосредственно.
- 2) при **пространственном** разделении окислителя и восстановителя, когда электроны переходят **по проводнику** электрического тока - **по внешней цепи**.

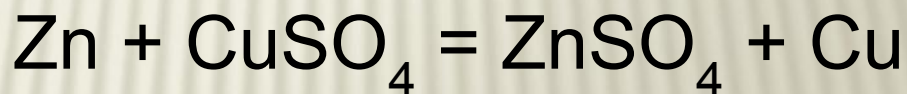
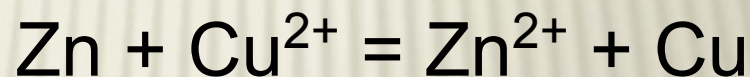
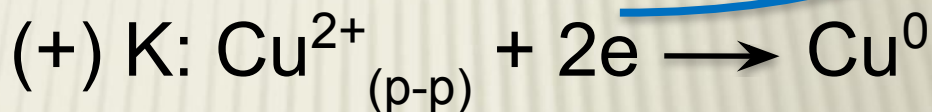
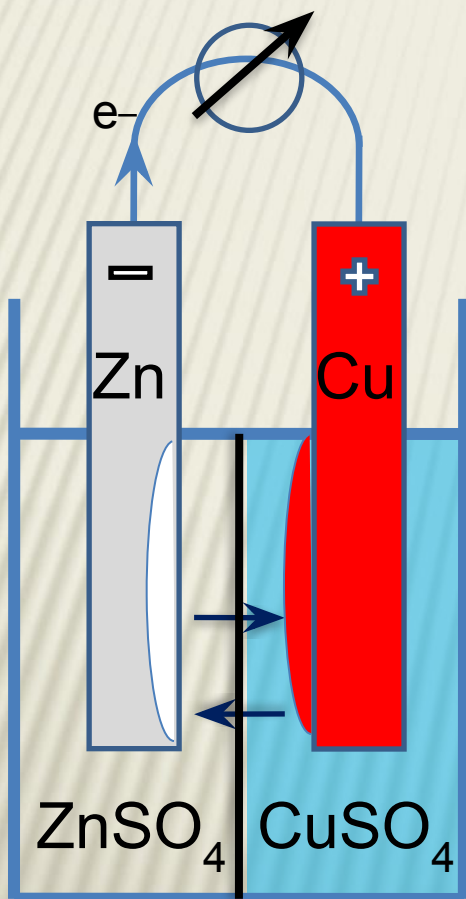
Первый способ проведения ОВР



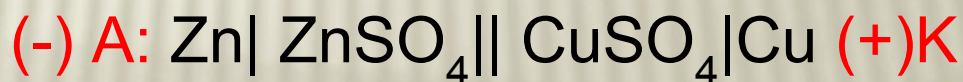
Второй способ проведения ОВР

Гальванический элемент Якоби- Даниэля

электродные процессы:



Краткая схема Г.Э.:



Устройства, в к-рых энергия химической р-ции непосредственного преобразуется в электрическую энергию, называются *химическими источниками электрической энергии* или *химическими источниками тока* (ХИТ).

В технике ХИТы, в которых протекают *необратимые* реакции принято называть *гальваническими элементами*: их нельзя перезаряжать и можно использовать однократно.

ХИТы, в которых протекают *обратимые* реакции, называют *аккумуляторами*: их можно перезаряжать и использовать многократно.

Электродвижущая сила (ЭДС)

$$\Delta G < 0$$

при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$,

где $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$, а $\Delta U = Q_p - A$ ($A = p\Delta V + A_{\text{эл}} + \dots$)

подставим $\Delta G = \cancel{Q_p} + \cancel{p\Delta V} - \cancel{p\Delta V} - A_{\text{эл}} - \cancel{T \Delta S}$

для обратимых процессов $Q_p = T \cdot \Delta S$, следовательно

$$\Delta G = -A_{\text{эл}} = -q \Delta E < 0$$

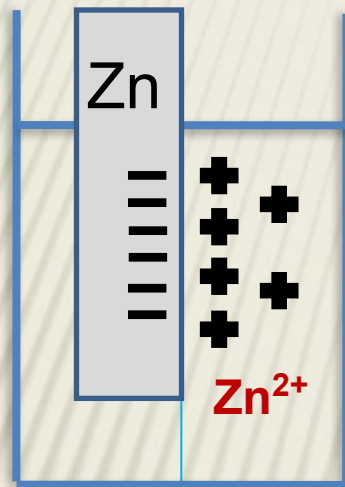
$q = n F$, где $F = e^- N_A = 96500$ Кл (А·сек) = 26,8 А·час

$$\Delta G = -A_{\text{эл}} = -n F \Delta E < 0 \quad \text{значит} \quad \Delta E > 0$$

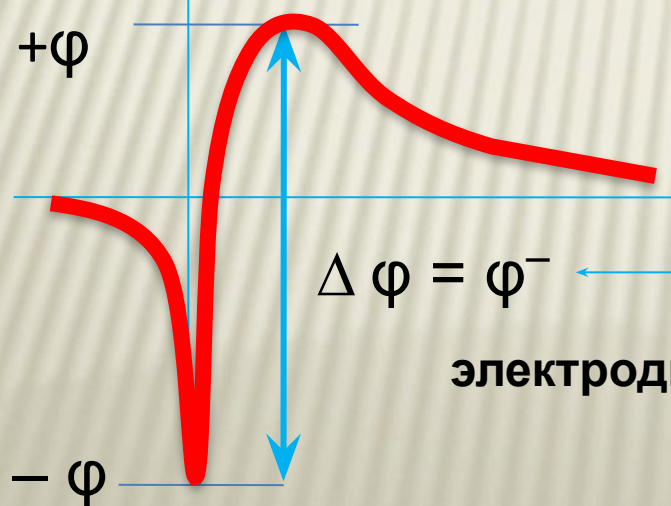
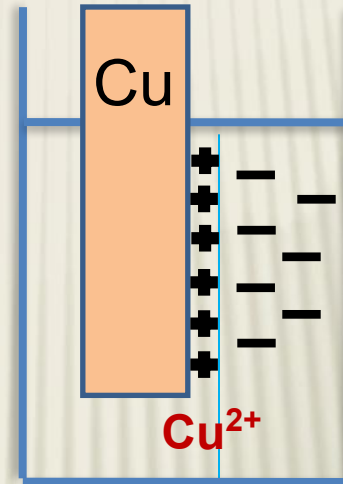
поскольку ΔE – разность потенциалов м. в-лем и ок-лем, то

$$\Delta E = \varphi_{\text{ок-ль}}^+ - \varphi_{\text{в-ль}}^-$$

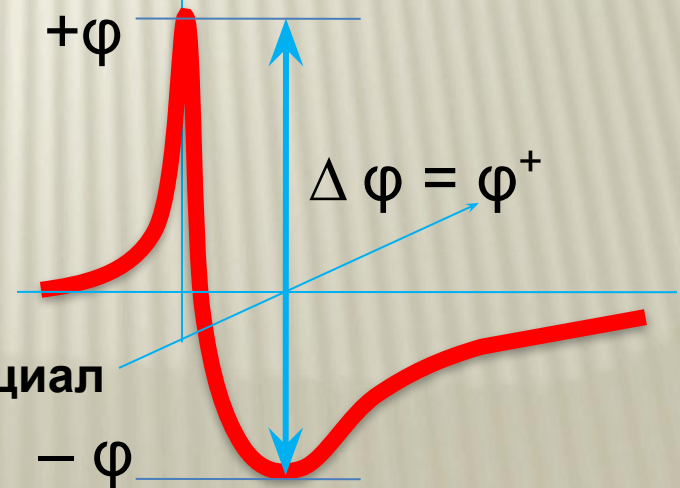
Возникновение электродного потенциала



Двойной
электрический
слой



электродный потенциал



При изучении потенциалов различных электродных процессов установлено, что их величины зависят от трех факторов:

- 1) от природы веществ - участников электродного процесса,
- 2) от соотношения между концентрациями этих веществ и
- 3) от температуры системы.

Эту зависимость выражает **уравнение Нернста** (В. Нернст, 1889 г.):

$$\varphi = \varphi^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Стандартный электродный потенциал - это потенциал данного электродного процесса при концентрациях (активностях) всех участвующих в нем веществ, равных единице.

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \varphi_{Me^{n+}/Me^0} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]$$

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Sn, Pb, **H₂**, Cu, Hg, Ag, Au

ослабление восстановительных свойств активности



Водородный электрод

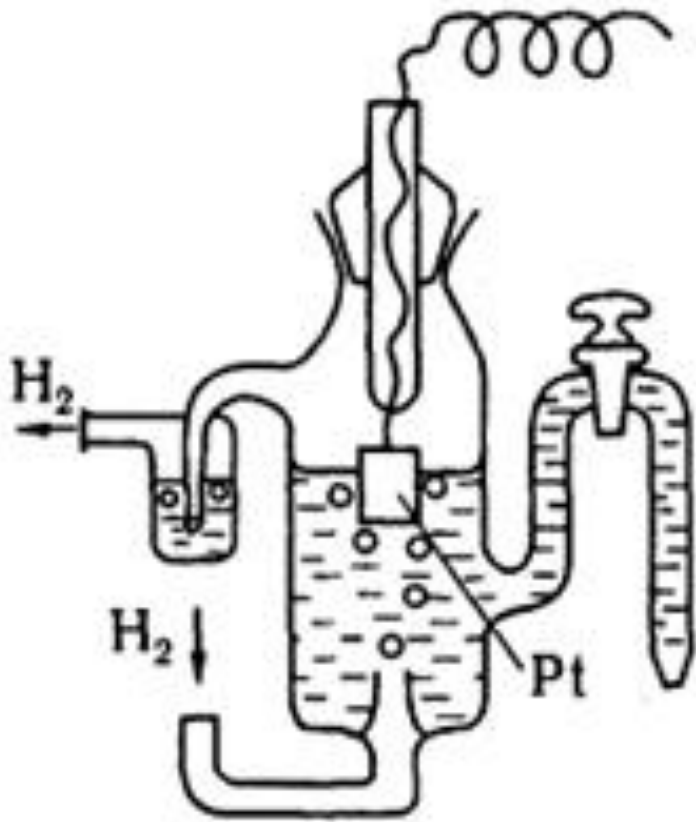


Рис. 3. Водородный электрод.

Для построения численной шкалы электродных потенциалов нужно потенциал какого-либо электродного процесса принять равным нулю. В качестве эталона для создания такой шкалы принят электродный процесс



Изменение энергии Гиббса в этой полуреакции при стандартных условиях, принимается равным нулю. Стандартный потенциал данного электродного процесса принят также равным нулю.

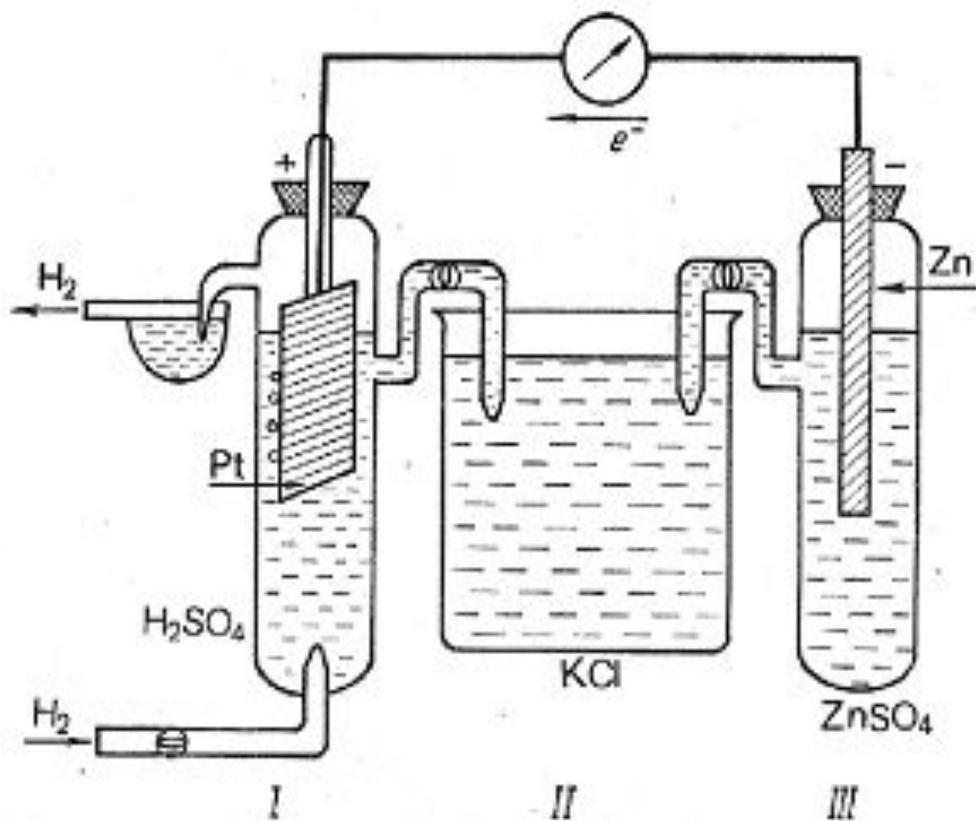
$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0$$

$$\varphi = \varphi^{\circ} + 0,059 \lg[\text{H}^+] - 0,030 \lg p_{\text{H}_2}$$

$$\varphi = \varphi^{\circ} + 0,059 \lg[\text{H}^+] = 0,059 \lg[\text{H}^+].$$

учитывая, что $\lg[\text{H}^+] = -\text{pH}$, получаем: $\varphi = -0,059 \text{ pH}$.

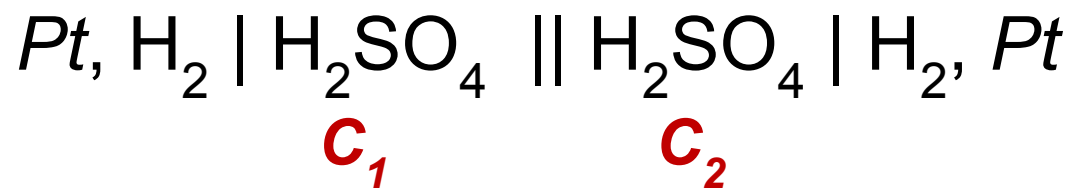
Определение величины электродных потенциалов



$$\begin{aligned}\Delta E &= \varphi_x - \varphi_H^0 = \\ &= \varphi_x - 0\end{aligned}$$

$$\Delta E = \varphi_x$$

Концентрационные элементы



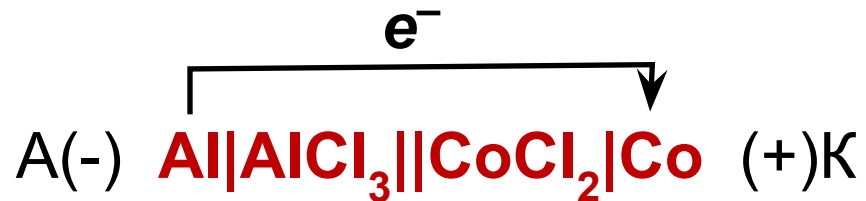
$$\varphi_1 = -0,059 \text{ pH}_1 \quad \varphi_2 = -0,059 \text{ pH}_2$$

$$\Delta E = \varphi^+ - \varphi^- = -0,059 \Delta \text{pH}$$

Задача 1. Определить знаки электродов в гальван. эл-те $\text{Co}|\text{CoCl}_2||\text{AlCl}_3|\text{Al}$, указать анод и катод, объяснить механизм возникновения тока в данном элементе.

Решение:

$$\varphi_{\text{Co}^{2+} / \text{Co}^0}^0 = -0,27 \text{ В} \qquad \varphi_{\text{Al}^{3+} / \text{Al}^0}^0 = -1,66 \text{ В}$$



Возникновение эл.тока в данном ГЭ связано с разной поляризацией электродов и протеканием ОВР.

- С.Б. Бурухин, О.А. Ананьева
- «Введение в электрохимию»

Физические типы кристаллических решеток

- В зависимости от природы частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, и от характера сил взаимодействия между частицами различают четыре типа кристаллических решеток и соответственно четыре типа кристаллов: ***ионные, атомные, металлические и молекулярные.***

Типы кристаллов

- ***Ионные кристаллы***

В узлах кристаллической решетки располагаются ионы разных знаков. Силы взаимодействия между ними являются в основном электростатическими - кулоновского происхождения.

Типы кристаллов

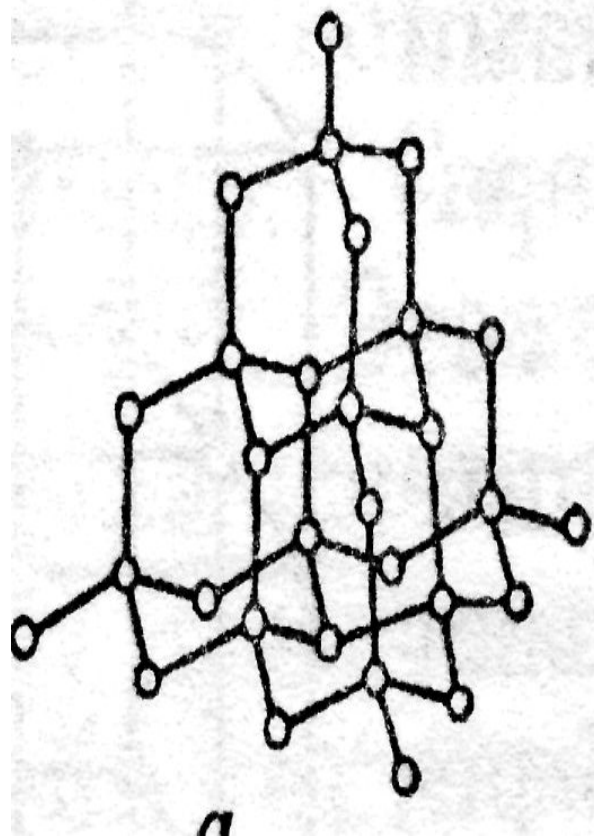
- ***Атомные кристаллы***

- В узлах кристаллической решетки размещаются нейтральные атомы. Связь, объединяющая в кристалле (а также и в молекуле) нейтральные атомы, ковалентная.

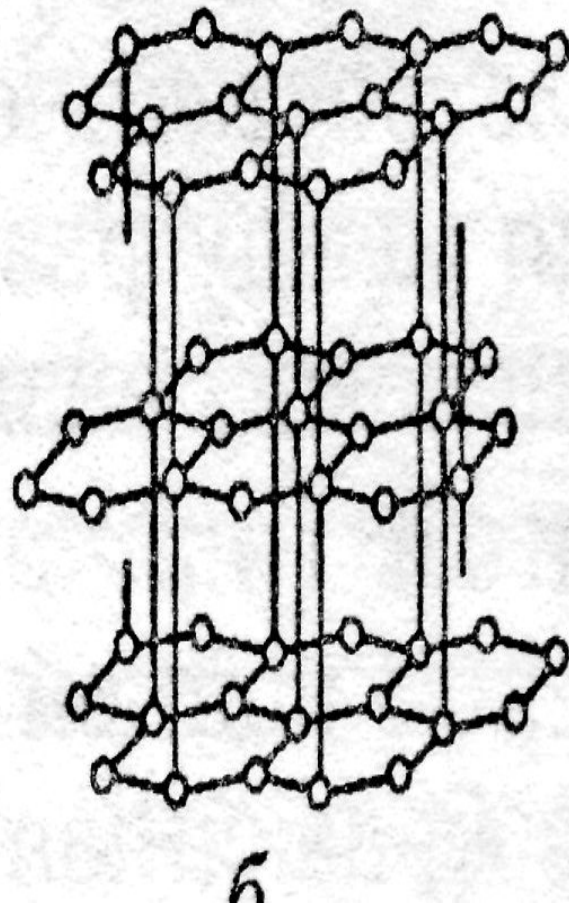
Типы кристаллов

- Характерные примеры атомных кристаллов – алмаз и графит.
- Абсолютно идентичные по химической природе (элемент С из 6 группы), они совершенно различаются кристаллическим строением:

АЛМАЗ



ГРАФИТ



Типы кристаллов

- **Металлические кристаллы**
- Во всех узлах кристаллической решетки расположены положительные ионы металла. Между ними беспорядочно, подобно молекулам газа, движутся электроны – электронный газ.

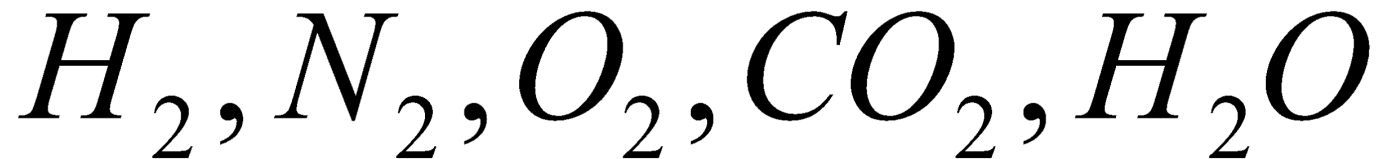
Типы кристаллов

- **Молекулярные кристаллы**

- В узлах кристаллической решетки помещаются определенным образом ориентированные молекулы. Силы связи между молекулами в кристалле имеют ту же природу, что и силы притяжения между молекулами
- ***Ван-дер-Ваальса – или водородная связь.***

Типы кристаллов

- Молекулярные решетки образуют следующие вещества:



- Т.о. лед – молекулярный кристалл.