

- Лекции 12-13.

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Окислительно-восстановительные процессы.

Окислительно-восстановительными (ОВР) называются процессы, в результате которых происходит изменение степеней окисления атомов или ионов, входящих в состав реагирующих веществ.

Степень окисления (с.о.) - это условный заряд атома в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что все связи в соединении имеют ионный характер. Атомам наиболее электроотрицательных элементов в соединении приписывают отрицательную с.о., а атомам с меньшей Э.О. – положительную.

Изменение с.о. происходит в результате перераспределения электронов между атомами.

- **Окисление** – процесс отдачи электронов, при этом с.о. увеличивается.
- **Восстановитель** – вещество, в состав которого входят атомы, отдающие электроны. Типичные восстановители: металлы в свободном состоянии, водород (H_2), углерод (C), оксид углерода (CO); соединения, в состав которых входят атомы элементов в низших с.о.

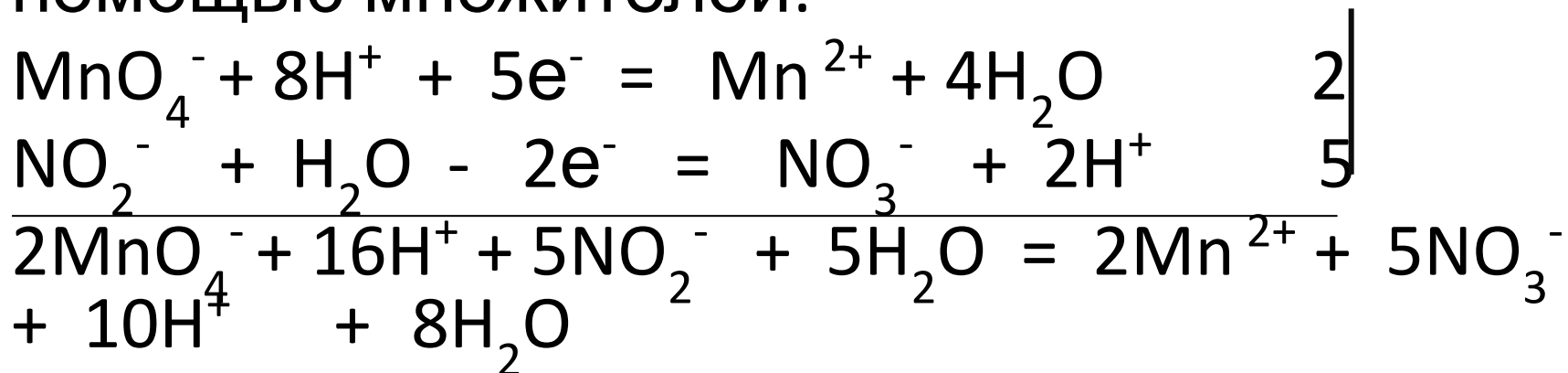
Восстановление – процесс присоединения электронов, сопровождающийся понижением с. о.

Окислитель – вещество, в состав которого входят атомы, присоединяющие электроны. Типичные окислители: галогены, кислород, озон; соединения, в состав которых входят атомы элементов в высших степенях окисления.

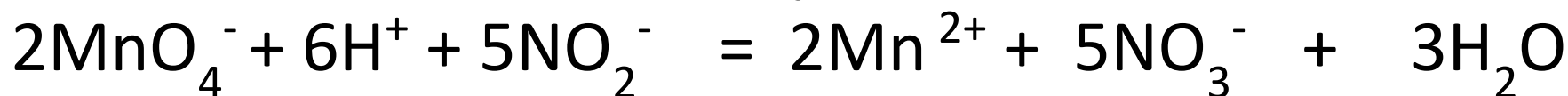
- **Нередко в ОВР взаимодействуют непосредственно окислители и восстановители. Но в водных растворах принимают участие и молекулы воды, ионы водорода (H^+), а также гидроксид-ионы (OH^-).**

- Любую ОВР можно условно разделить на две полуреакции (например: $2\text{KMnO}_4 + 5\text{NaNO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 5\text{NaNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$):
- - полуреакцию восстановления, включающую окислитель (ион, атом или молекулу) вместе с его восстановленной формой
- $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- - полуреакцию окисления, включающую восстановитель (ион, атом или молекулу) вместе с его окисленной формой
- $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$

Суммируем эти две полуреакции, уравнивая число отданных и принятых электронов с помощью множителей:



Сокращаем одинаковые молекулы и ионы в левой и правой частях уравнения:



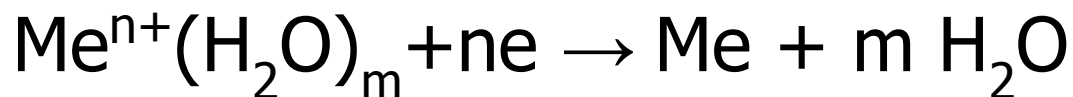
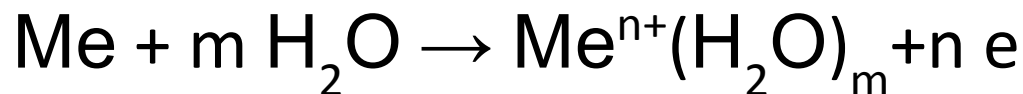
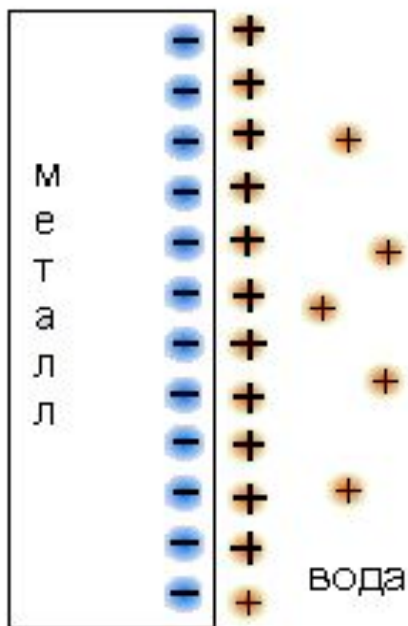
И переносим полученные коэффициенты в уравнение в молекулярной форме

- Таким образом, в основе метода полуреакций составления ОВР лежат следующие правила:
- ОВР – совокупность двух полуреакций – окисления и восстановления.
- Окислитель, восстановитель и продукты их превращения записываются в виде частиц реально существующих в водном растворе с учетом характера среды.

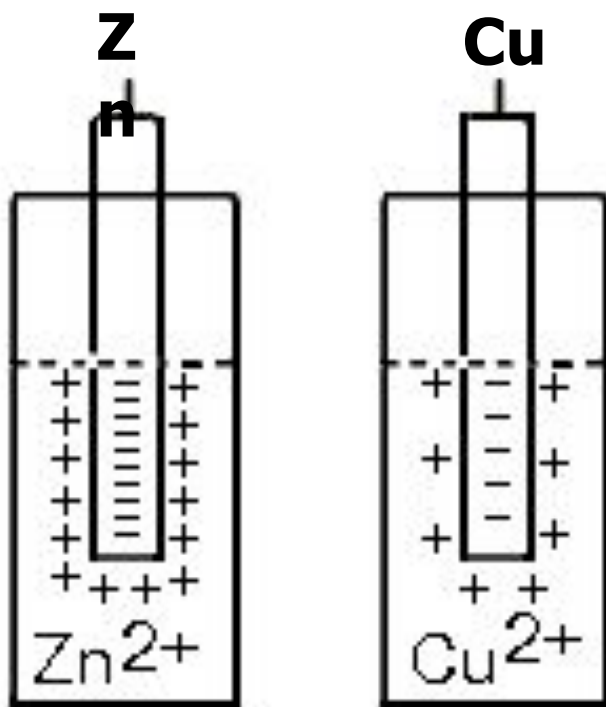
- В процессах окисления восстановления могут принимать участие молекулы H_2O , ионы H^+ или OH^- , в зависимости от характера среды. При этом нужно учитывать: а) в кислой среде используем H^+ и H_2O ; б) в щелочной среде - OH^- и H_2O .

Электродные процессы

При погружении металла в воду небольшая часть атомов металла с поверхности пластинки переходит в раствор в виде положительно заряженных ионов. Поверхность жидкости заряжается положительно. Возникает двойной электрический слой (ДЭС).



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



Поверхность жидкости при этом заряжается положительно за счет электростатического притяжения ионов металла к пластинке.

Возникает так называемый двойной электрический слой (ДЭС).

Двойной электрический слой (ДЭС) – это упорядоченное распределение противоположно заряженных частиц на границе раздела двух фаз.

ДЭС характеризуется разностью потенциалов.

В зависимости от природы соприкасающихся фаз различают следующие виды потенциалов:

- **Электродный** – потенциал,
возникающий на границе
металл-раствор;

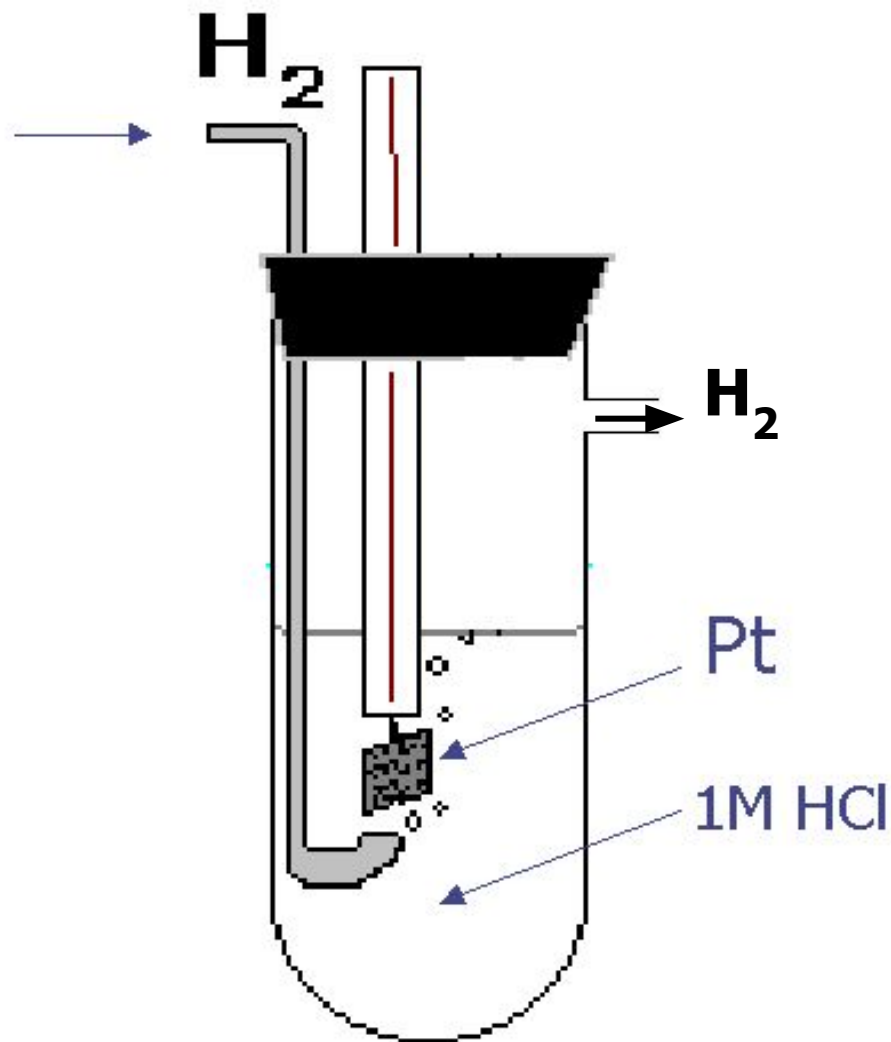
- **Окислительно-
восстановительный (редокс) –**
потенциал, возникающий на
границе инертный металл –
раствор, содержащий
сопряженную окислительно -
восстановительную пару;

- **Диффузионный** – потенциал, возникающий на границе двух растворов, содержащих разные концентрации одних и тех же ионов или двух растворов разных электролитов, вследствие различия в подвижности их катионов и анионов;
- **Мембранный** – потенциал, возникающий по обе стороны мембраны с избирательной проницаемостью, разделяющей растворы разной концентрации.

Величина электродного потенциала зависит от природы металла, концентрации (активности) ионов металла в растворе и температуры.

Абсолютные значения электродных потенциалов невозможно измерить, поэтому их относительную величину определяют путем сравнения с потенциалом стандартного водородного электрода, значение которого условно принято равным нулю.

Нормальный водородный электрод (нвэ):



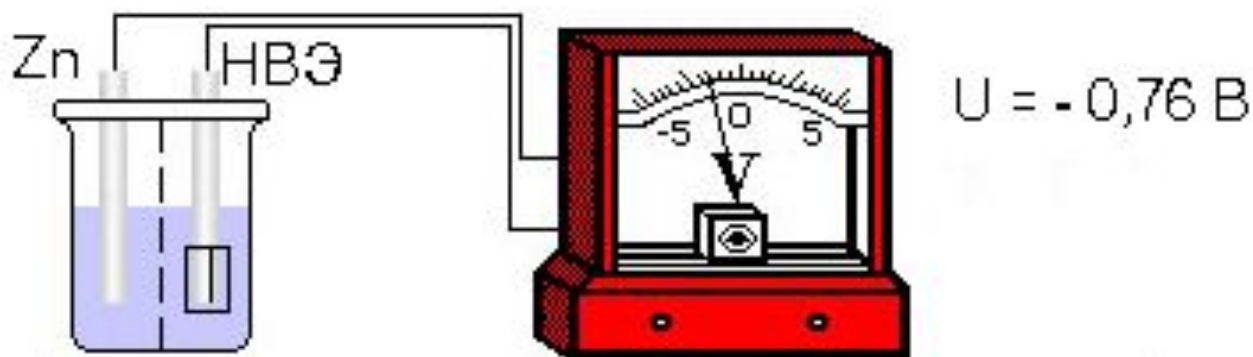
Водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью и опущенную в раствор кислоты с активностью ионов водорода 1моль/л и омываемую струей газообразного водорода с давлением 101,3 кПа.



Стандартный электродный потенциал (φ^0)- это ЭДС гальванического элемента, составленного из данного электрода и нормального водородного электрода.

Измеренные по отношению к водородному электроду при стандартных условиях разности потенциалов различных металлов, и расположенные в порядке возрастания, образуют *электрохимический ряд напряжений металлов* (ряд стандартных электродных потенциалов) в водных растворах. Если потенциал какого-нибудь металла больше водородного, его принято считать положительным, если меньше —отрицательным.

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⁺

Электродные потенциалы в реальных условиях выражаются
Уравнением Нернста:

$$\varphi (Me^{z+}/Me) = \varphi^0(Me^{z+}/Me) + \frac{RT}{zF} \ln a(Me^{z+}) = \\ \varphi^0(Me^{z+}/Me) + \frac{2.3RT}{zF} \lg a(Me^{z+})$$

где $\varphi^0(Me^{z+}/Me)$ – стандартный электродный потенциал;
Т- температура, К; z- заряд иона; F = 96500 Кл/моль – число
Фарадея; R = 8,31 Дж/(моль•К);

$$\text{При } t = 25^{\circ}\text{C: } \varphi (Me^{z+}/Me) = \varphi^0(Me^{z+}/Me) + \frac{0,0592}{z} \lg a(Me^{z+})$$

$$\text{При } t = 37^{\circ}\text{C: } \varphi (Me^{z+}/Me) = \varphi^0(Me^{z+}/Me) + \frac{0,0615}{z} \lg a(Me^{z+})$$

Гальванические элементы.

Электродвижущая сила (Э.Д.С.).

Устройство, в котором энергия химической реакции непосредственно превращается в электрическую энергию, называется гальваническим элементом.

Гальванический элемент состоит из двух соприкасающихся друг с другом растворов электролитов, в которые погружены металлические пластинки — электроды, соединенные между собой внешним проводником. В гальваническом элементе различают *анод* и *катод*.

Анод — электрод, на котором протекает процесс окисления. Катионы металла переходят в раствор, масса анода уменьшается. Анод заряжается отрицательно.

Катод — электрод, на котором протекает процесс восстановления, катод заряжается положительно.

Разность между электродными потенциалами двух полуэлементов называется электродвижущей силой гальванического элемента (ЭДС).

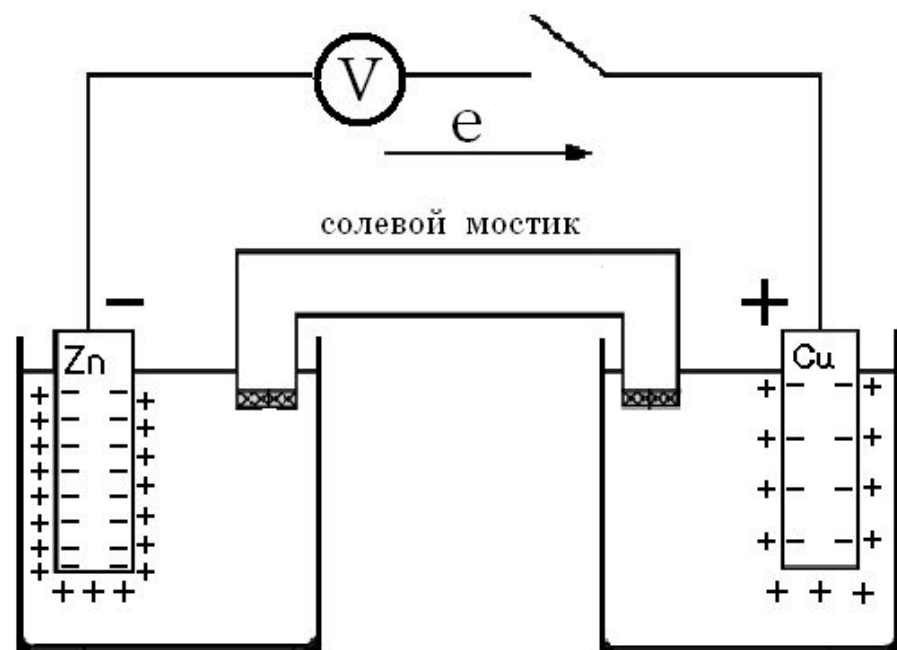
Э.Д.С. = $\varphi_1 - \varphi_2$, причем $\varphi_1 > \varphi_2$.

Простейшим гальваническим элементом является элемент Даниеля – Якоби. Он состоит из медного и цинкового электродов, погруженных соответственно в растворы CuSO_4 и ZnSO_4 . Схематически этот элемент изображается: $(-) \text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu} (+)$.

Анодный процесс - $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$

Катодный процесс - $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$

Гальванический элемент



p-p ZnSO_4

p-p CuSO_4

Анод: $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$

Катод: $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$

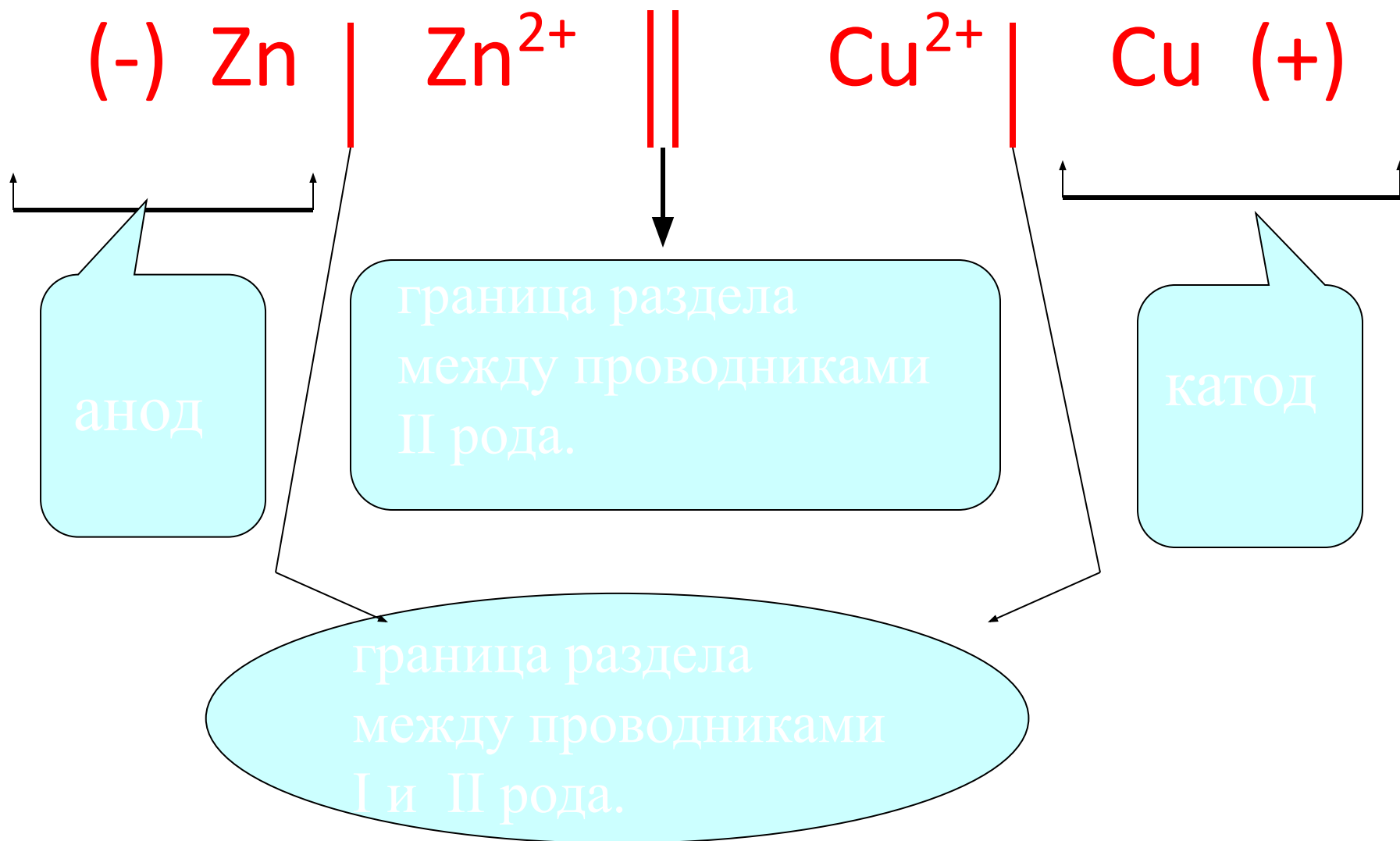
$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

Граница раздела фаз

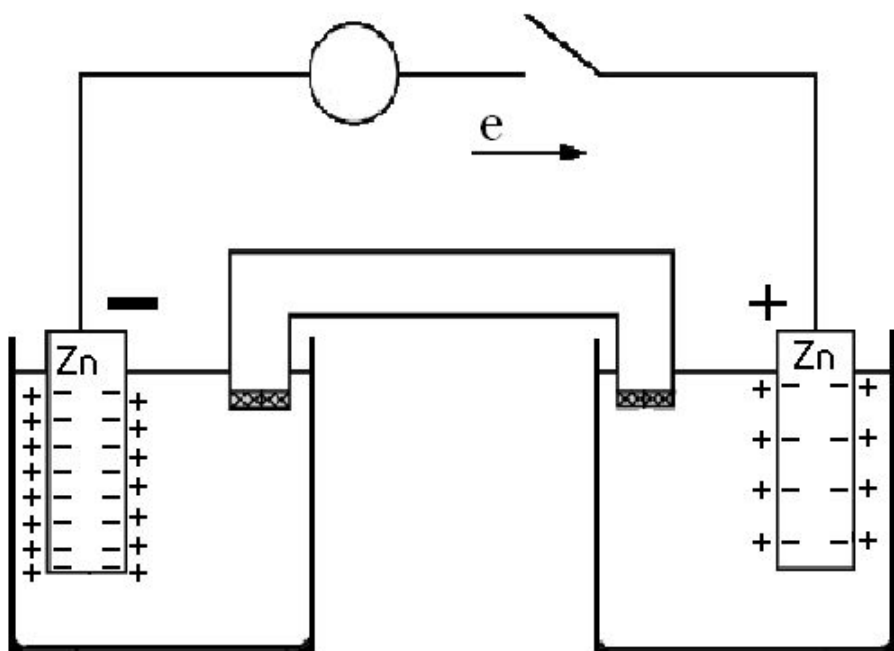
$-\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu} +$

Устранен диффузионный потенциал

Схема гальванического элемента



Концентрационный гальванический элемент



р-р ZnSO_4 0,1 н (a_1)

р-р ZnSO_4 1 н (a_2)

$$a_1 < a_2$$

Анод: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(0,1\text{н}) + 2\text{e}$

Катод: $\text{Zn}^{2+}(1\text{н}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$

$\text{Zn}^{2+}(1\text{н}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(0,1\text{н})$

$\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(0,1\text{н}) || \text{Zn}^{2+}(1\text{н}) | \text{Zn} +$

Окислительно-восстановительные (редокс) потенциалы

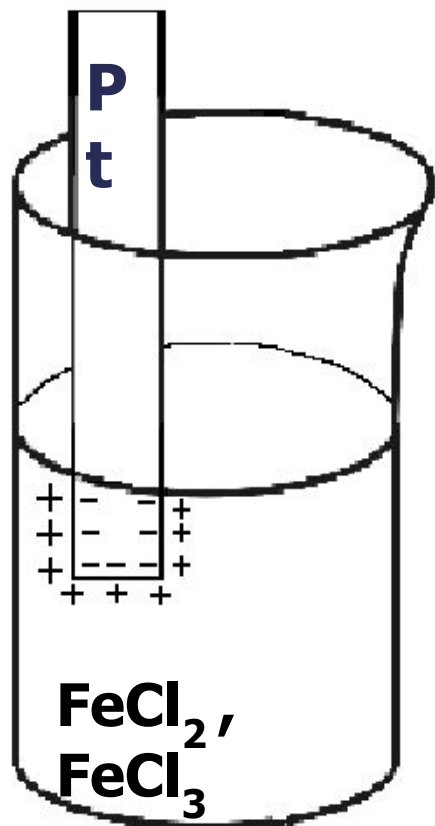
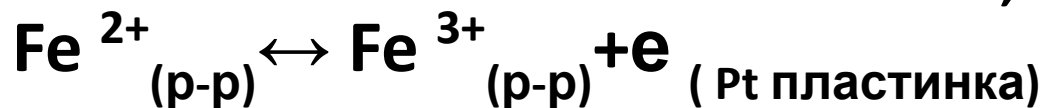


Схема ОВ-электрода: $\text{Pt} \mid \text{Ox, Red}$



Red - восстановленная форма

Ox – окисленная форма

Уравнение Нернста- Петерса:

$$\varphi_{\text{ox/red}} = \varphi^0_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{zF} \ln a \frac{a(\text{ox})}{a(\text{red})}$$

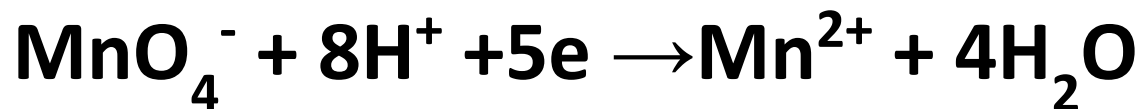
ОВ потенциал зависит от:

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

Стандартный ОВ потенциал

ЭДС гальванического элемента, составленного из окислительно-восстановительной системы, содержащей окисленную и восстановленную формы в концентрациях 1 моль/л и стандартным водородным электродом называется *стандартным ОВ потенциалом данной окислительно-восстановительной 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.



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

$$a(\text{H}^+) = 1 \text{ моль/л}$$

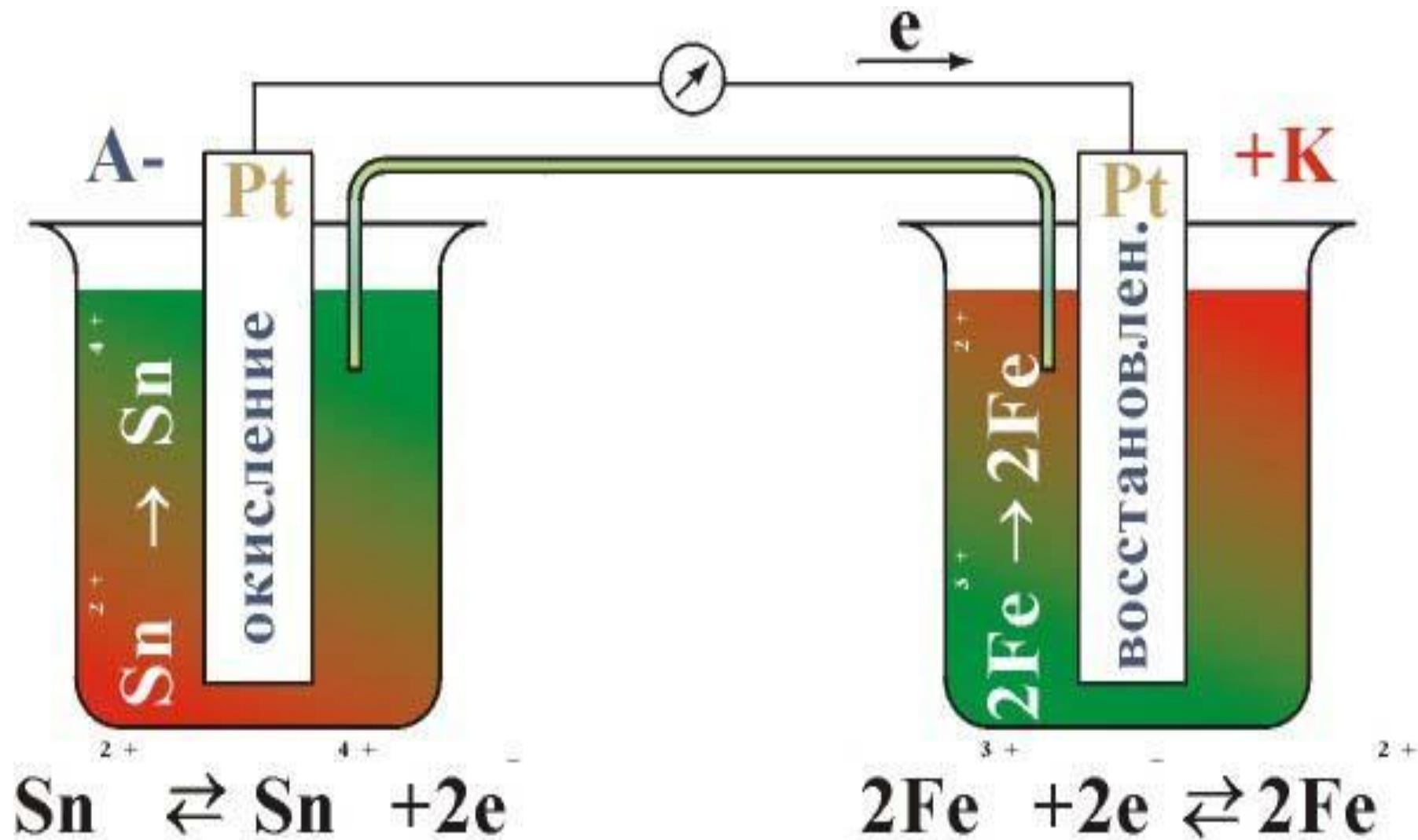
В реальных условиях расчет ОВ потенциала системы $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ производится по уравнению

Нернста-Петерса:

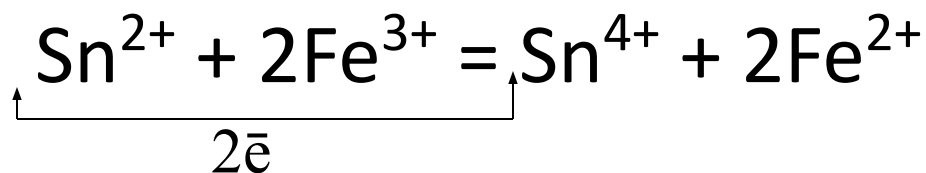
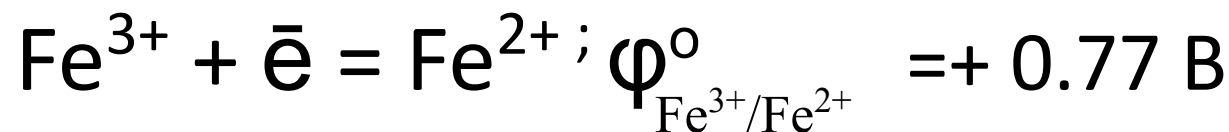
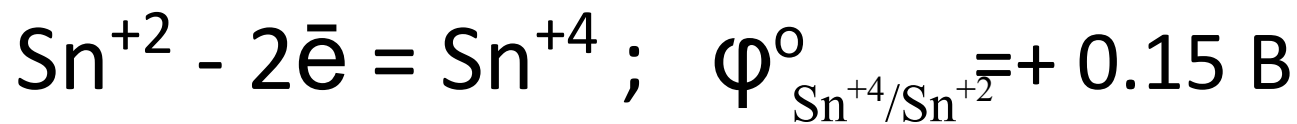
$$\varphi_{\text{ox/red}} = \varphi^0_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}$$

где $\varphi^0_{\text{ox/red}}$ – стандартный ОВ-потенциал

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

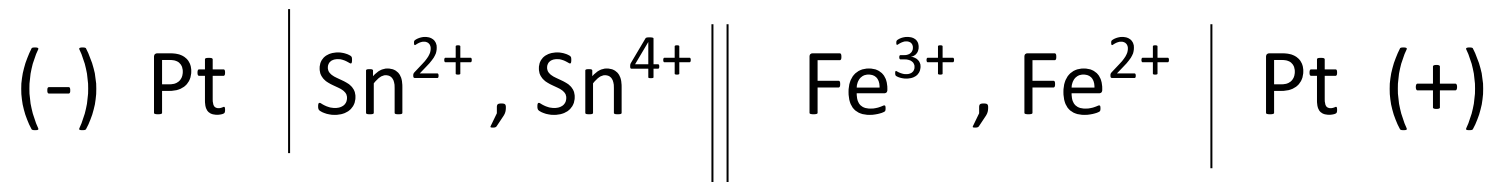


Окислительно-восстановительный
(редокс) элемент с инертными электродами



Токообразующая
реакция

$$\varepsilon^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \varphi^{\circ}_{\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}} = 0.77 - 0.15 = 0.62 \text{ B}$$



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

Например,



КРИТЕРИИ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПРОТЕКАНИЯ ОВ РЕАКЦИЙ

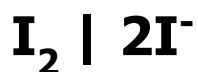
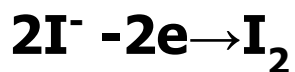
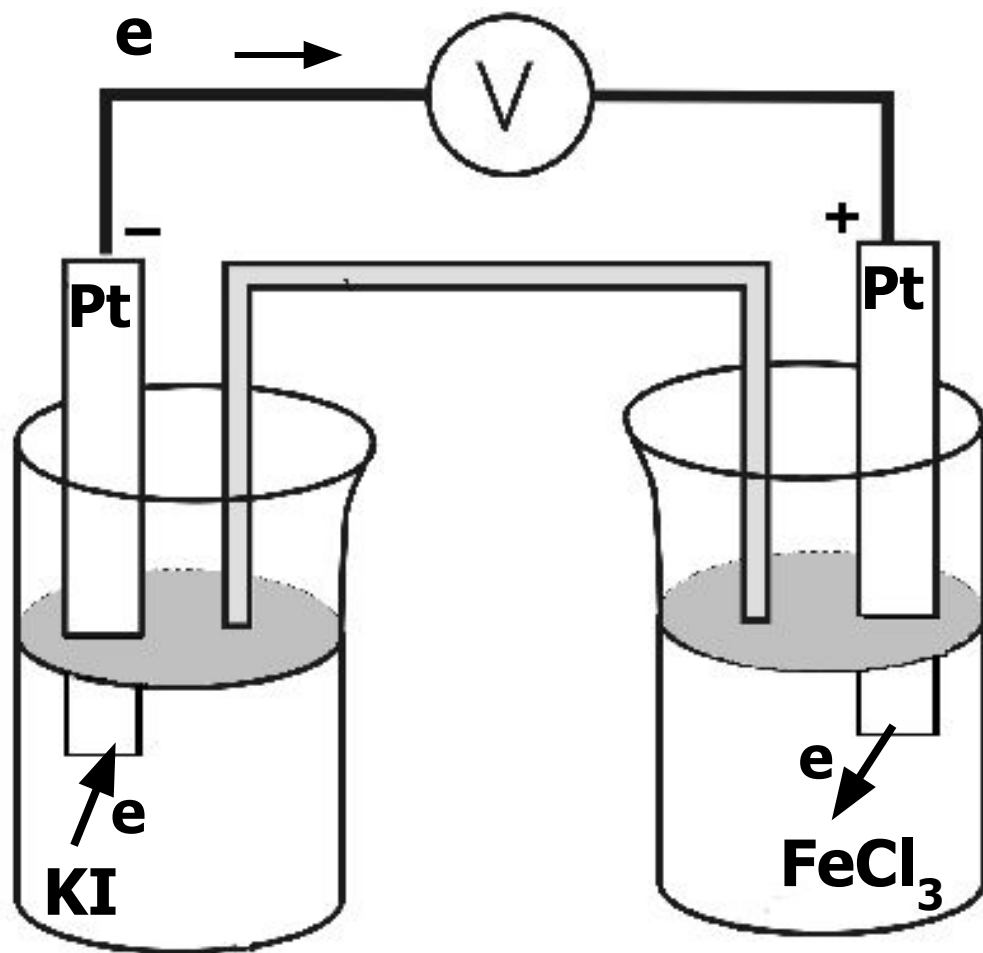
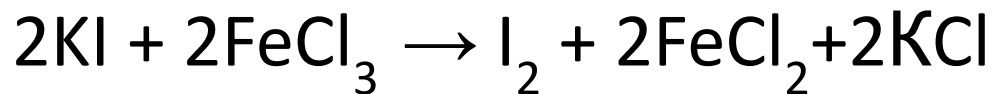
Вопрос о возможности самопроизвольного протекания редокс-процесса можно решить сравнением редокс-потенциалов редокс-систем, принимающих участие в процессе, т.е. рассчитав ЭДС мысленно составленного гальванического элемента.

При взаимодействии двух сопряженных окислительно-восстановительных пар окислителем всегда будет окисленная форма той пары, потенциал которой имеет более положительное значение, а восстановителем будет восстановленная форма той пары, потенциал которой имеет меньшее значение.

Таким образом, *условием самопроизвольного протекания ОВР* будет положительное значение ее Э.Д.С. :

$E^0 = \Phi_{\text{(окислителя)}} - \Phi_{\text{(восстановителя)}} > 0$. Таким образом, окислителем будет система, у которой редокс-потенциал, вычисленный по уравнению Нернста-Петерса будет иметь большее алгебраическое значение.

Окислительно-
восстановительные
Гальванические элементы



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.

Электрическая проводимость растворов электролитов

- *Способность вещества проводить электрический ток называется **электропроводностью**. Проводники электрического тока делятся на 2 типа: *первого* и *второго* рода. В проводниках *первого* рода носителями электрического тока являются свободные электроны металлов, *второго* рода - положительно и отрицательно заряженные ионы растворов и расплавов электролитов.*

Мерой электрической проводимости раствора является количество электричества, выраженное в кулонах, которое за единицу времени проходит через электролит.

Электрическая проводимость растворов электролита зависит от концентрации раствора, от свойств ионов, температуры и увеличивается с возрастанием числа ионов и скорости их движения.

Электрическая проводимость одного и того же электролита зависит от концентрации, поэтому в основном пользуются *молярной* (эквивалентной) проводимостью (λ_c).

Численно молярная электрическая проводимость равна ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$): $\lambda_c = \frac{\chi}{c \cdot 1000}$,

где χ – удельная электрическая проводимость, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; c – концентрация эквивалента вещества, моль/л. Из этой формулы следует, что молярная электрическая проводимость у сильных и слабых электролитов возрастает с увеличением разбавления и достигает некоторого предельного значения, которая называется электрической проводимостью при бесконечном разбавлении – λ_∞

На основании экспериментальных данных Кольрауш пришел к выводу, что в разбавленных растворах каждый из ионов имеет свою долю молярной проводимости. Таким образом, молярная проводимость является аддитивным свойством электролита, т.е. суммой двух независимых величин:

$\lambda_{\infty} = l_K + l_A$, где l_K и l_A – проводимости катиона K^+ и аниона A^- .

Закон Кольрауша: *Предельная молярная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении (λ_{∞}) равна сумме подвижностей катиона и аниона.*

Численные значения подвижности всех катионов сейчас определены экспериментально и сведены в соответствующие таблицы.

Молярная проводимость прямо пропорциональна разбавлению раствора. Аррениус объяснил это постепенным увеличением числа ионов в растворе т.к. по мере уменьшения концентрации все большее число молекул электролита распадается на ионы:

$$\lambda_V = \alpha (l_K + l_A)$$

Живой организм с точки зрения электрохимии можно рассматривать как систему, состоящую из клеток и межклеточного пространства, заполненного растворами электролитов.

По электрической проводимости биологические ткани и жидкости можно расположить в такой последовательности: кровь, лимфа, ликвор, желчь > мышечная ткань, серое вещество мозга > ткань легких, сердечная мышца, ткань печени > жировая ткань, костная ткань > роговой слой эпидермиса кожи.

Изменение электрической проводимости тканей и клеток широко используют для диагностических целей. Патологические процессы, а также отмирание тканей приводят к изменению проницаемости клеточных мембран, что приводит к уменьшению зависимости электрической проводимости от частоты тока, вплоть до исчезновения зависимости при гибели клеток. Такая зависимость существует только у живых клеток, а у растворов электролитов – нет.

Скачок потенциала возникает не только на границе раздела электрод – раствор, но и на границе раздела пористой перегородкой двух растворов с различной концентрацией ионов. Например, при контакте концентрированного и разбавленного растворов соляной кислоты ионы водорода и хлора начинают диффузию из более концентрированного раствора в разбавленный. Но ионы водорода движутся быстрее, и поэтому разбавленный раствор заряжается положительно, а концентрированный – отрицательно. Возникающая при этом разность потенциалов не велика – десятки милливольт.

Диффузный потенциал

- Обычно диффузный потенциал является побочным и не совсем желательным явлением, и поэтому, от него стремятся избавиться путем применения солевых мостиков (трубки, заполненной концентрированными растворами KCl или NH_4Cl).
- В биологических системах диффузионный потенциал возникает при механическом повреждении клеток, поэтому его также называют *потенциалом повреждения*.

Мембранный потенциал

- **Мембранный потенциал**, возникающий по обе стороны избирательно проницаемой мембраны, разделяющей два раствора с различными ионами, является частным случаем диффузионного потенциала.
- Например, если между растворами HCl с различной концентрацией поместить мембрану, пропускающую только катионы, то через мембрану будут переходить из концентрированного раствора только катионы водорода H^+ и на мембране возникнет разность потенциалов, который называется мембранным.

Мембранный потенциал

- Для живых клеток и особенно для клеток нервной системы потенциалопределяющими являются ионы Na^+ и K^+ . Концентрация ионов калия внутри клетки в 20 раз превышает их содержание во внеклеточной жидкости, а концентрация ионов натрия в 9 раз выше в межклеточной жидкости, чем внутри клетки. Возникающий из-за различной концентрации ионов калия и натрия по обе стороны мембраны мембранный потенциал подразделяется на **потенциалы покоя и потенциалы действия.**

Потенциал покоя – мембранный потенциал между наружной и внутренней стороной мембраны, находящейся в невозбужденном состоянии.

Мембраны нервных клеток в состоянии покоя примерно в 100 раз более проницаемы для ионов K^+ , чем для ионов Na^+ . Если нервную клетку возбуждать, то клеточная мембрана становится более проницаемой для ионов Na^+ , чем для K^+ .

В течение короткого интервала времени мембранный потенциал меняется от отрицательного до положительного.

Обращение знака заряда мембранного потенциала при движении ионов Na^+ внутрь клетки деполяризует мембрану. После этого изменения мембрана вновь становится проницаемой для K^+ и непроницаемой для Na^+ . После того как избыток ионов Na^+ будет откачан из клетки наружу в результате активного транспорта, мембранный потенциал возвращается к своему исходному состоянию.

Потенциал действия

Потенциал действия - амплитуда колебания (деполяризация и реполяризация) мембранного потенциала, возникающая при возбуждении клеточной мембраны. Потенциал действия, генерируемый нервной клеткой, может быть передан в мышечную клетку. Например, каждому биению сердца предшествует генерация большого по величине потенциала действия. Этот потенциал действия создает ток, который удастся регистрировать с помощью электродов, размещенных на грудной клетке (ЭКГ).

Физико-химические методы анализа, основанные на электрохимических процессах

Кондуктометрия

Кондуктометрией называется физико-химический метод исследования, основанный на измерении электрической проводимости различных систем.

Различают *прямую кондуктометрию* и *кондуктометрическое титрование*.

***Прямая кондуктометрия* основана на том, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита.**

Кондуктометрическое титрование

- – титриметрический метод анализа, в котором точка эквивалентности определяется по изменению электрической проводимости раствора электролита в процессе титрования.
- Для определения точки эквивалентности при кондуктометрическом титровании используется различная проводимость сильных кислот и оснований по сравнению с проводимостью их солей – при равных концентрациях их электрическая проводимость больше проводимости их солей. Электрическая проводимость слабых кислот и оснований меньше проводимости их солей.

- **Потенциометрией** называют совокупность физико-химических методов исследования, в основе которых лежит измерение Э.Д.С. систем, состоящих из индикаторного электрода и электрода сравнения.
- Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе, называется *индикаторным* или *электродом определения*.
- В качестве индикаторного электрода чаще всего используют стеклянный водородный электрод.
- Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов. Такой электрод называется *электродом сравнения*.