

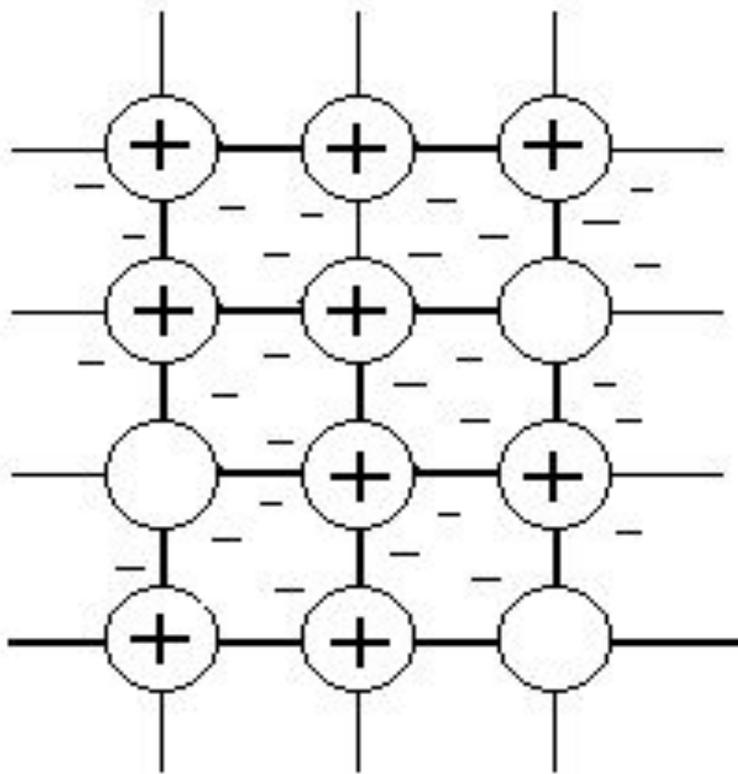
# Электрохимия

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

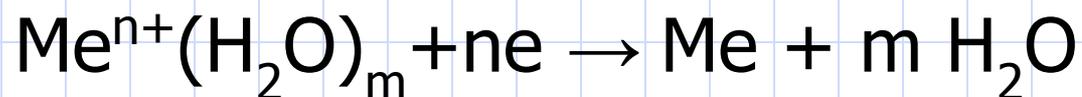
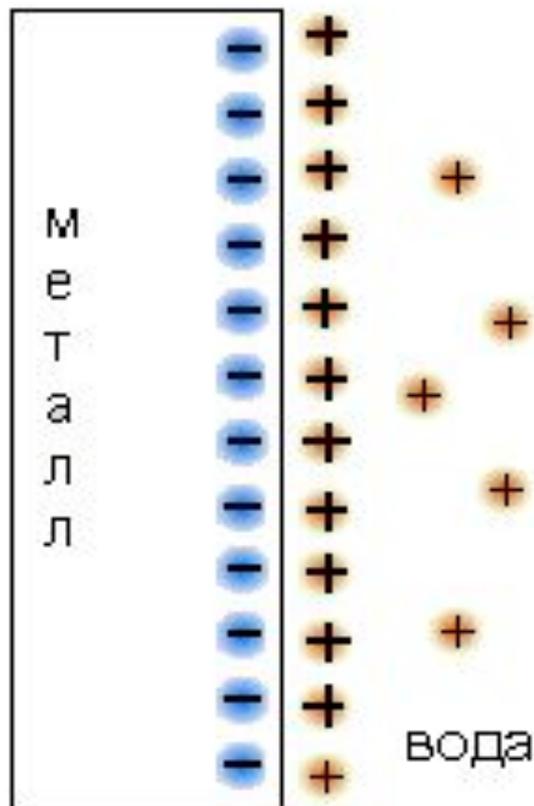
# Электродика

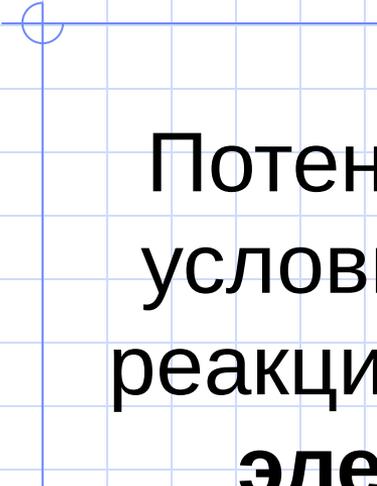
- Теория возникновения равновесных электродных и окислительно-восстановительных потенциалов
- Определение направления окислительно-восстановительного процесса

# Механизм возникновения электродного потенциала



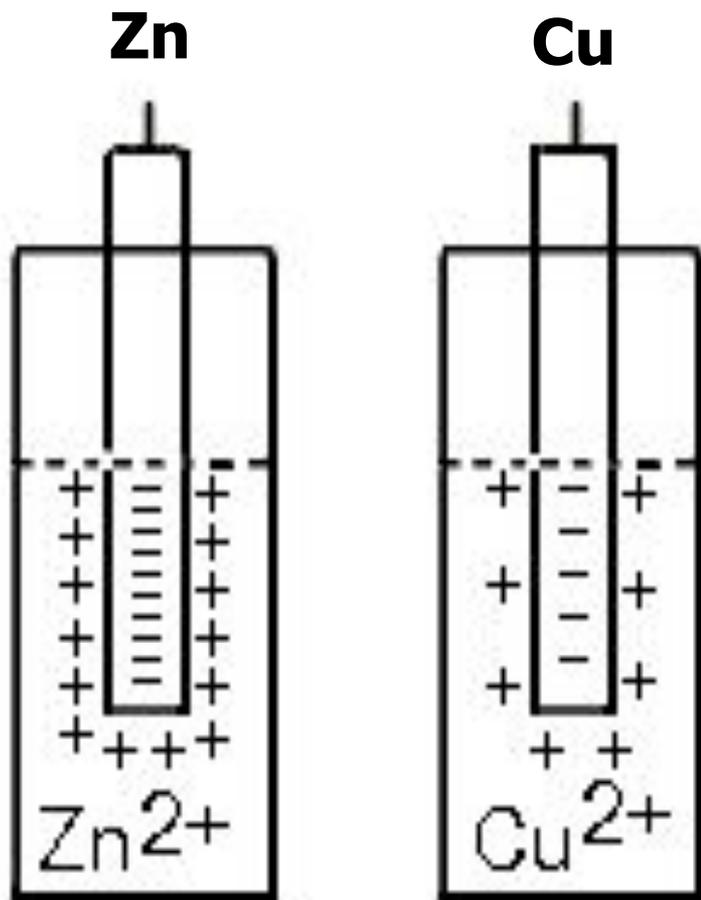
## При погружении металла в воду...





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.

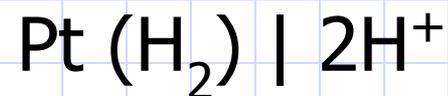
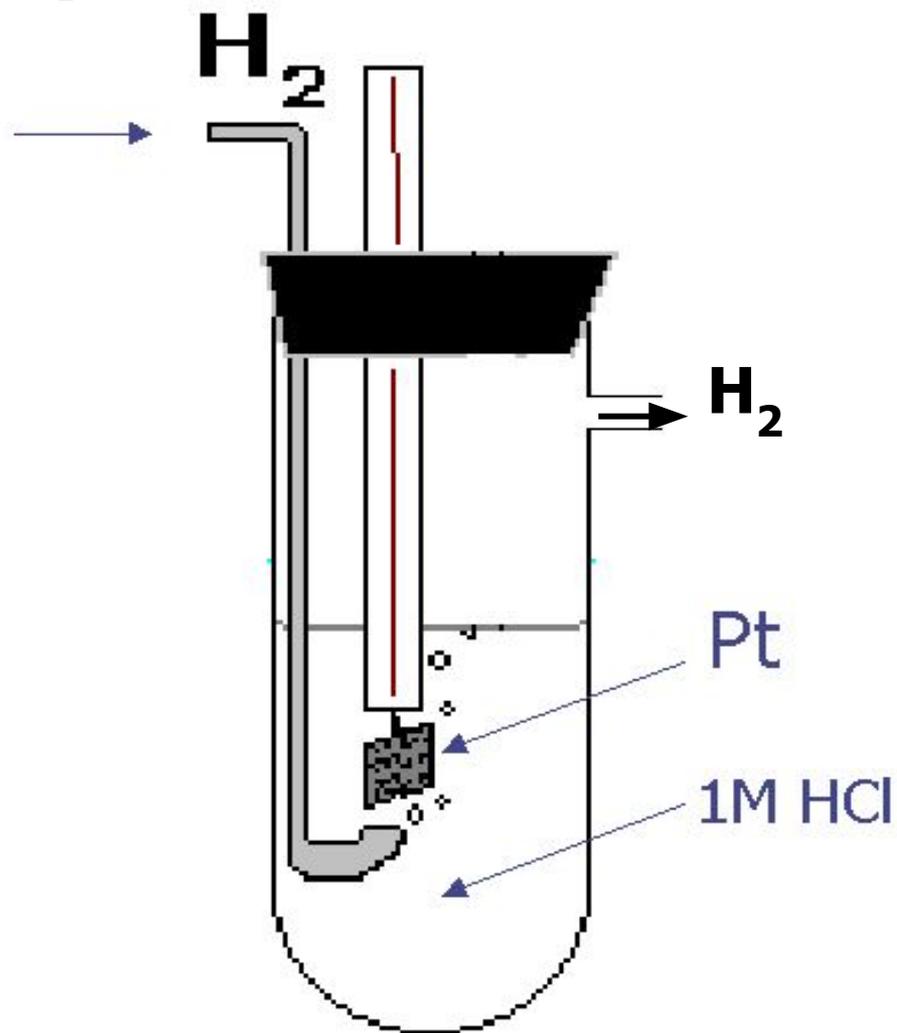


Для сравнения электродных потенциалов различных металлов выбирают стандартные условия: температура -  $25^{\circ}C$ , давление -  $101,3$  кПа, концентрация одноименного иона -  $1$  моль/л. Разность потенциалов, возникающая между металлом и раствором в таких условиях называется *стандартным электродным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

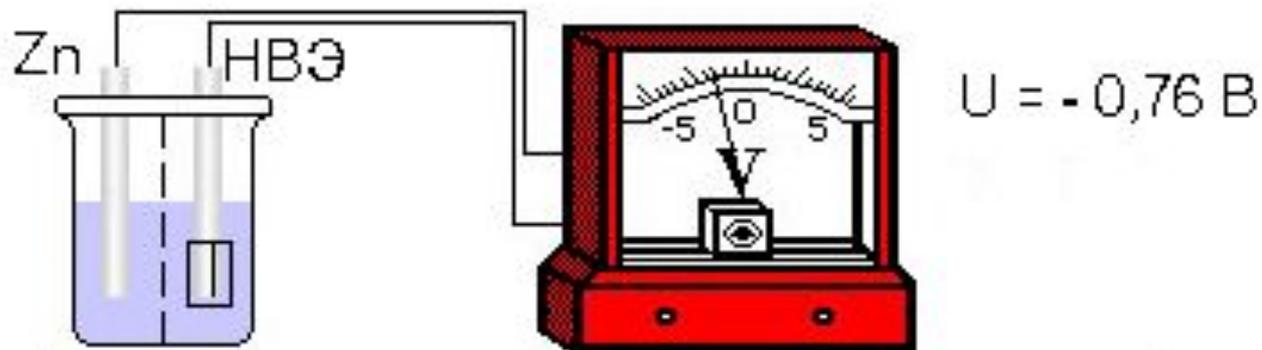


# Стандартный электродный потенциал

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

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 :

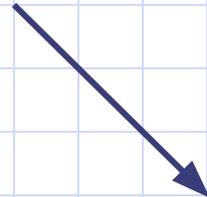
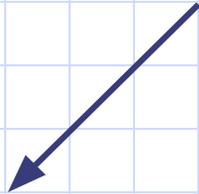
$$T = 298 \text{ К}$$

$$C = 1 \text{ моль/л}$$

$$F = 96500 \text{ Кл / моль}$$

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

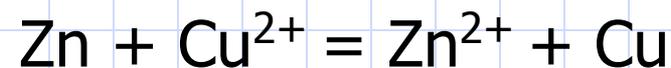
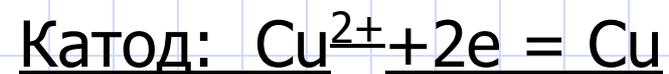
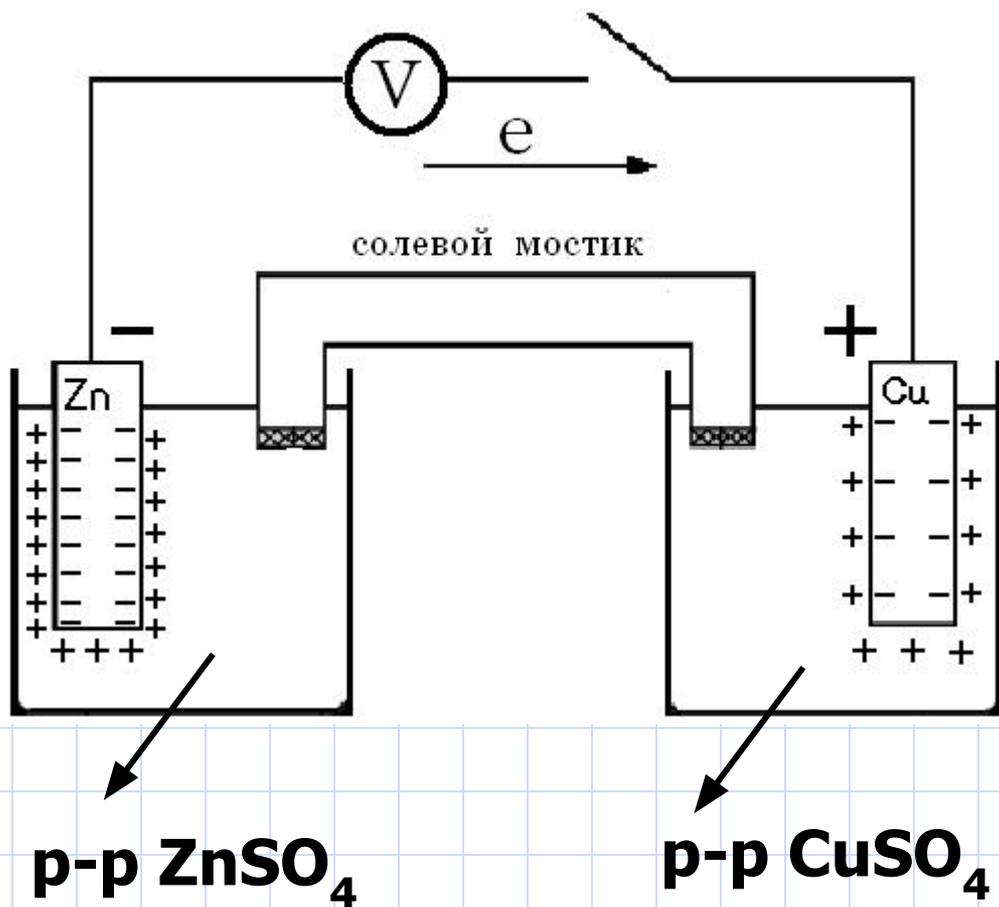
# Гальванические элементы



Изометаллические

Биметаллические

# Гальванический элемент (биметаллический)



Граница раздела фаз



Устранен диффузионный потенциал

Мерой работоспособности ГЭ элемента является ЭДС или разность потенциалов электродов:

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

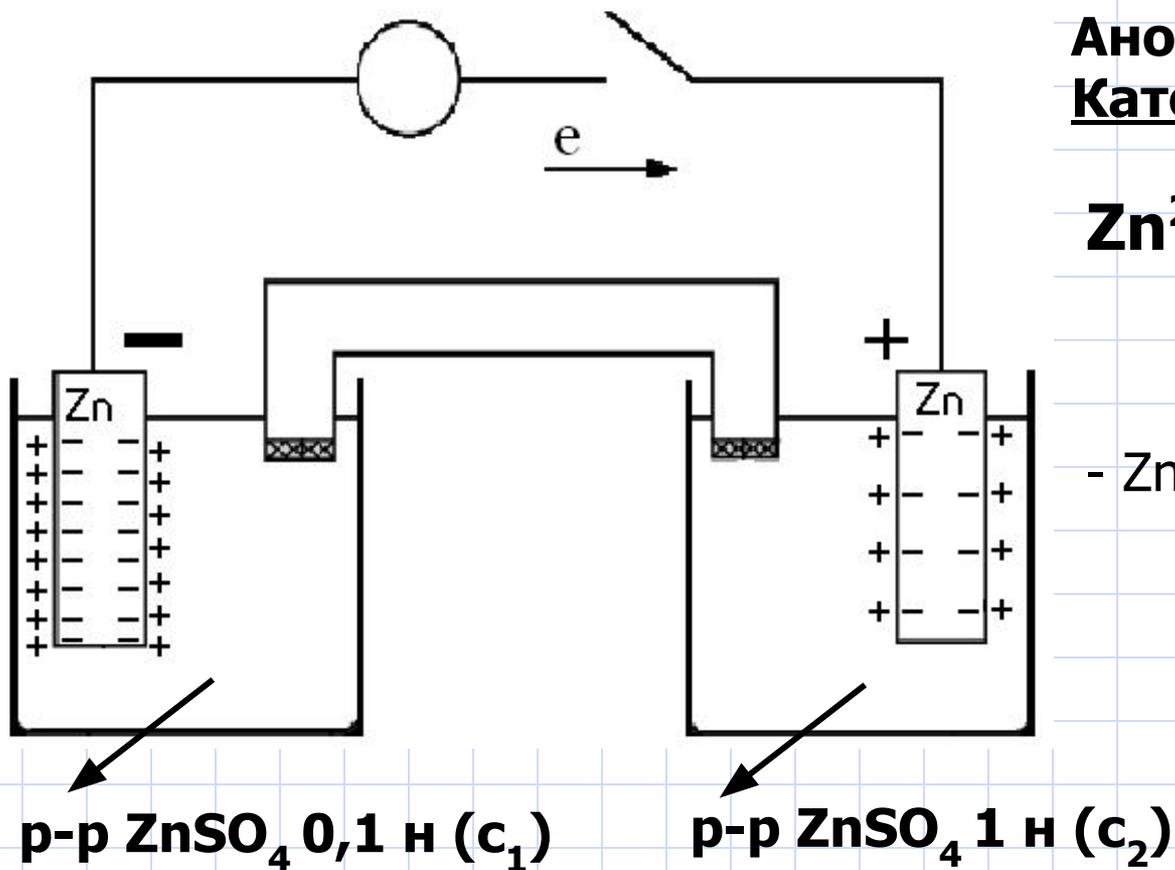
если  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}; \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34,$

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

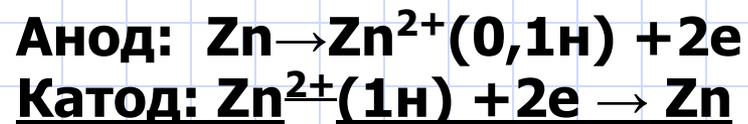
$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$$

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

# Концентрационный гальванический элемент (изометаллический)



$$c_1 < c_2$$

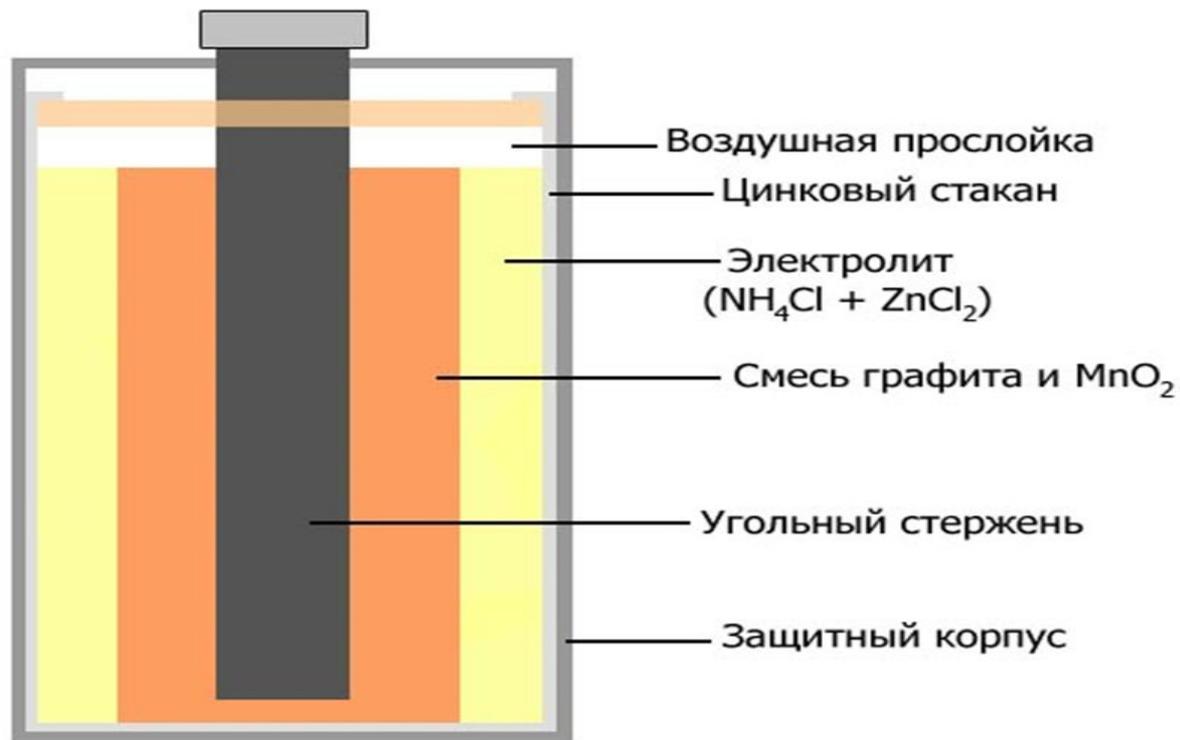


$$E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Zn}^{2+}} (c_2)$$

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

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

# Химические источники тока (элемент Лекланше)

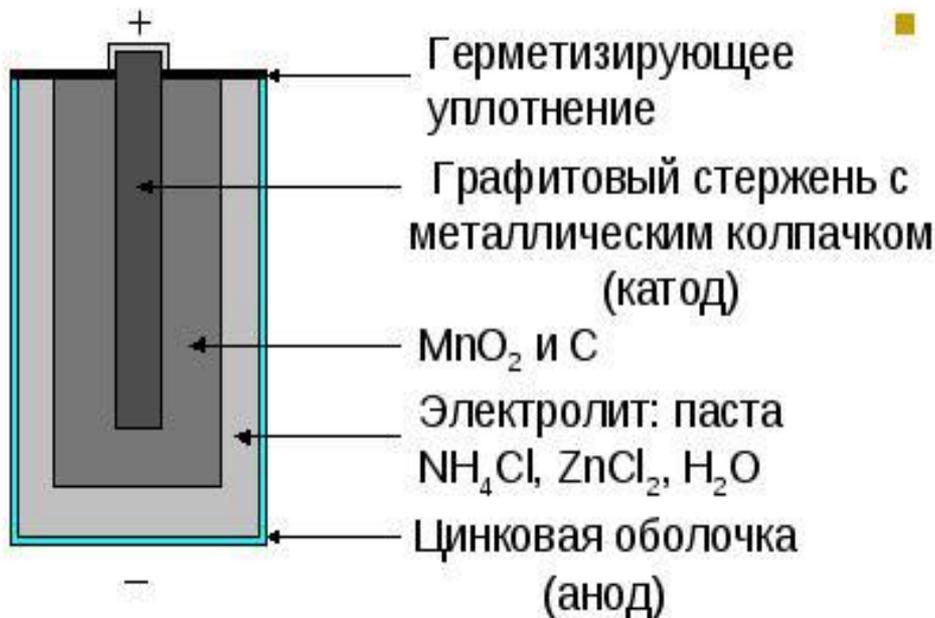


# V. Сухой элемент Лекланше

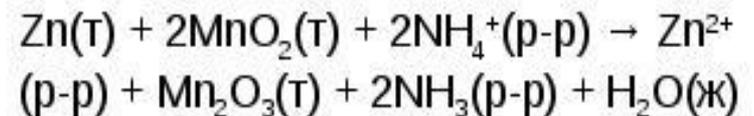
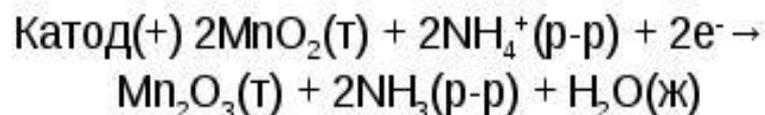
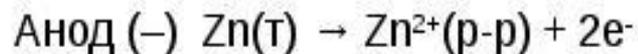
(1886 г.)

Напряжение 1,5 В

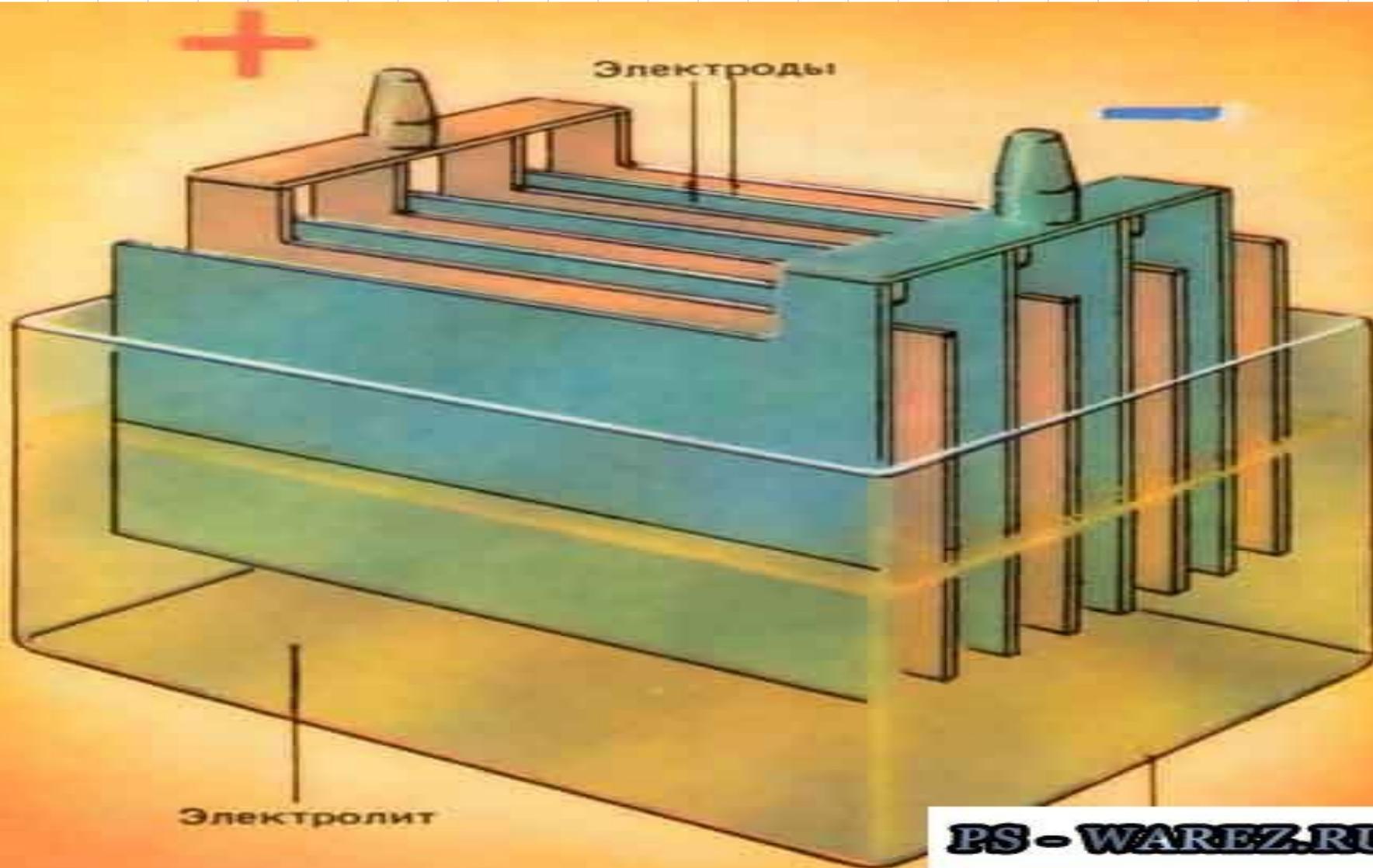
- Сухой элемент – химический источник тока одноразового действия, который, как правило, используется для питания переносных устройств. После разрядки сухой элемент нельзя использовать повторно.



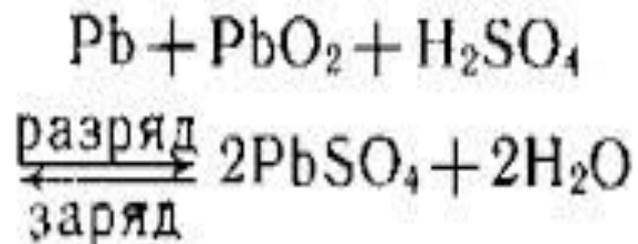
- На рисунке изображён сухой марганцево-цинковый элемент Лекланше с солевым электролитом. Также существуют щелочные элементы, отличие которых заключается только в применении щелочного электролита. Они отличаются более высокой мощностью и более длительным сроком хранения.



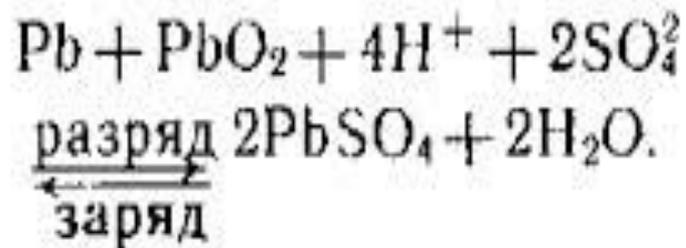
# Аккумулятор



# Уравнения работы аккумулятора



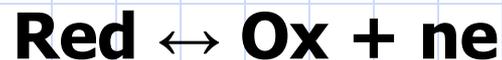
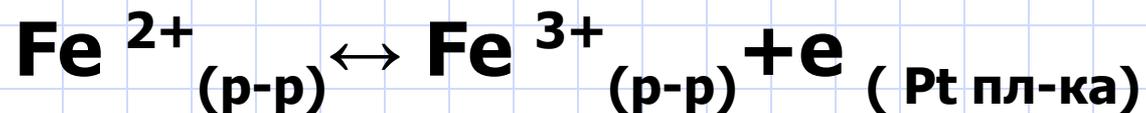
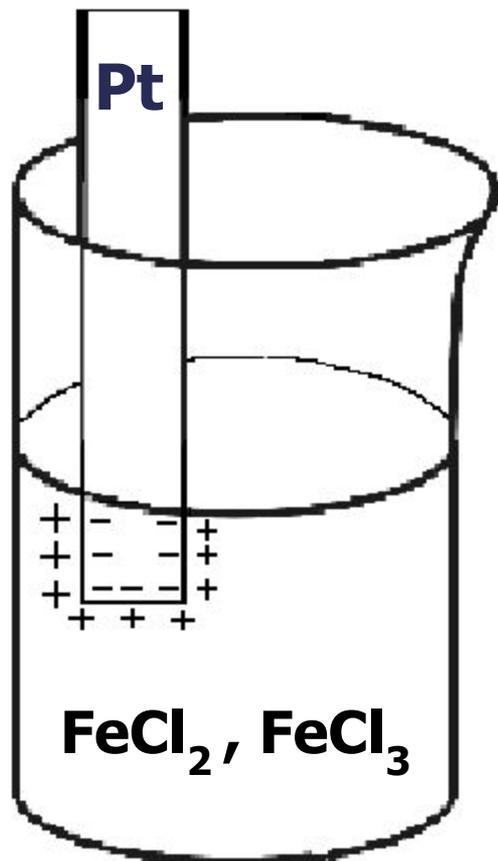
или более подробно



# 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
- рН 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

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

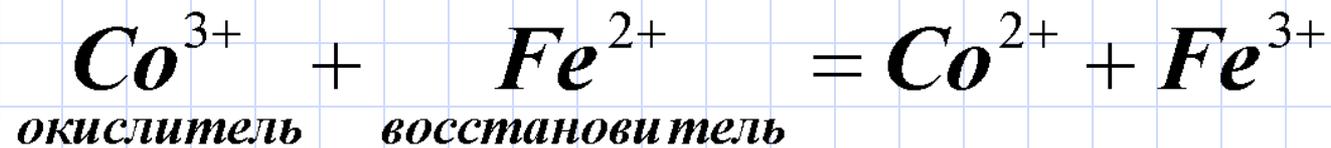
$$\Delta G = -nF \Delta E$$

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



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

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

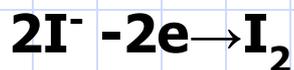
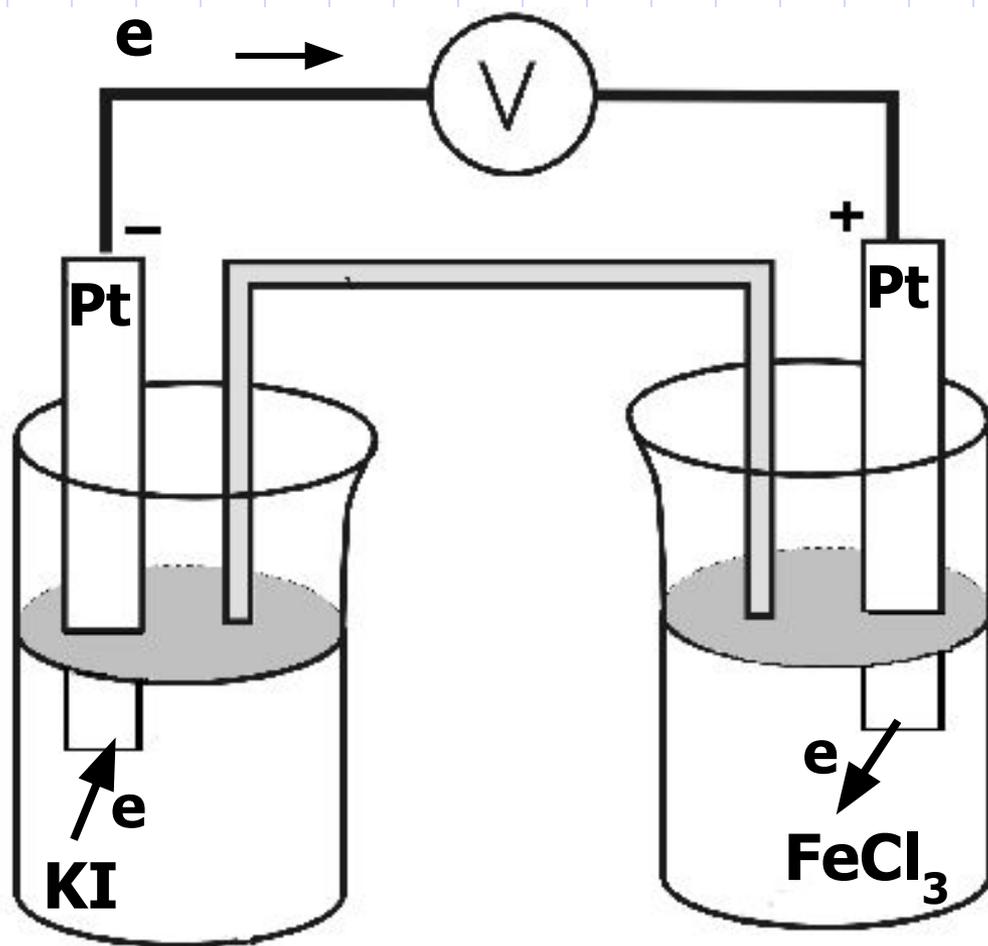
$$RT \ln K_{x.p.} = nF \Delta E = nF (E_{ок-ля}^0 - E_{в-ля}^0)$$

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

$\ln K_{x.p.}$  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



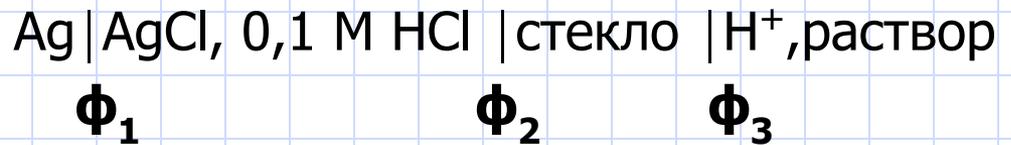
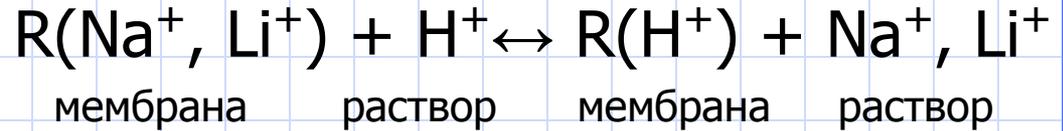
При замыкании цепи в левом полуэлементе идет процесс окисления -  $\text{I}^-$  отдавая электроны платине, превращаются в  $\text{I}_2$ , в результате пластинка заряжается условно отрицательно.

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

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

# Ионоселективные электроды

# Стеклянный электрод



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

$\Phi_1$  - потенциал внутреннего хлорсеребряного электрода (const)

$\Phi_2$  - потенциал внутренней поверхности стеклянной мембраны (const)

$\Phi_3$  - потенциал наружной поверхности стеклянной мембраны (переменная)

$$\Phi_1 + \Phi_2 = K$$

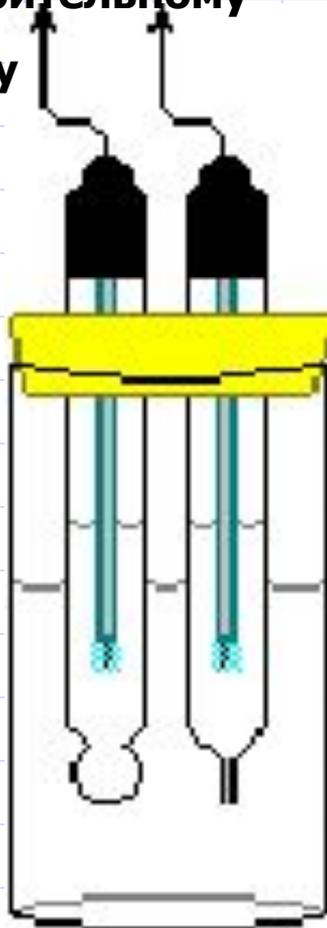
$$\Phi_{\text{стекл.}} = K + 0,059 \lg a(\text{H}^+) \text{ или}$$

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

# Определение pH в лабораторном практикуме



К измерительному  
прибору



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

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

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

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