Теоретическая электрохимия

Ст. пр. Матюшин М.А.

2016

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИИ

В электрохимическом явлении ***всегда*** участвуют две фазы. Чаще всего – это металл и жидкость.

Соприкосновение двух фаз неизбежно приводит материальному – ***вещественному и энергетическому*** – обмену между этими фазами.

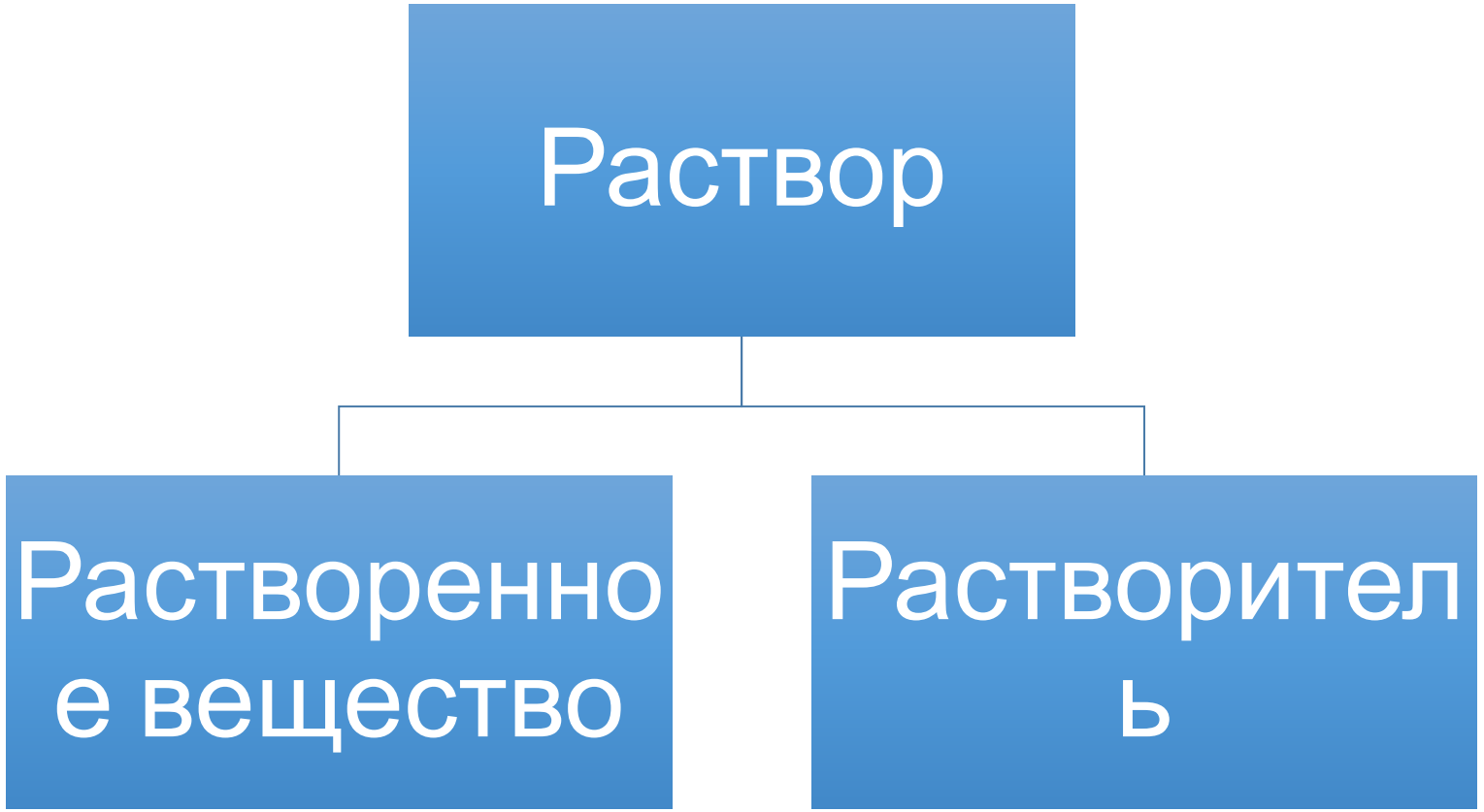
Если в обмене между фазами принимают участие не нейтральные молекулы (например, растворение куска

а ***ионы*** (металлический проводник, погруженный в раствор), то такой обмен сопряжен с возникновением электрических зарядов у обеих фаз. Это ведет к возникновению скачка электрического потенциала на границе между фазами, т.е. к формированию ***<u>двойного электрического слоя</u>***.

Устанавливающееся в итоге равновесие называется ***электрохимическим***.

Следовательно, ***электрохимическими явлениями следует называть такие явления, которые совершаются при участии двойного электрического слоя на границе соприкасающихся фаз и сопряжены с изменением химического состава на поверхности раздела.***

2. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ



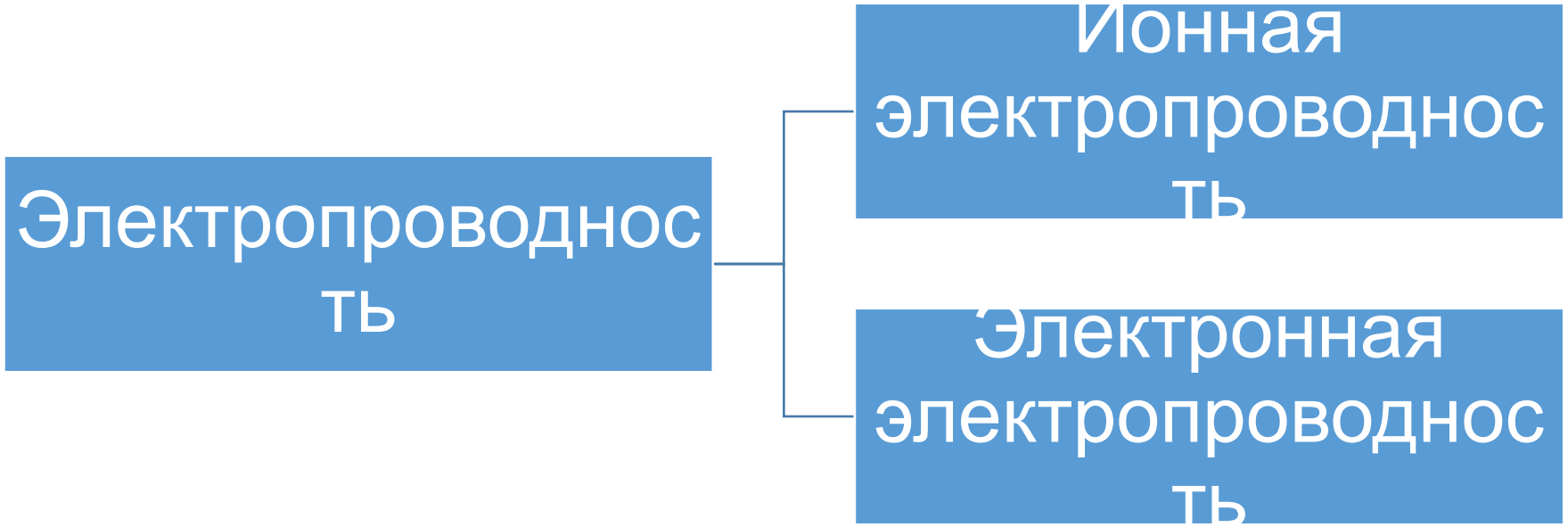
Свойства, присущие всем растворам:

- Давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем;
- Раствор имеет более высокую температуру кипения, чем чистый растворитель;
- Раствор имеет более низкую температуру замерзания, чем чистый растворитель;
- Если концентрация в растворе не везде одинакова, то возникает диффузия растворенного вещества из области с высокой концентрацией в область с низкой

Перечисленные свойства находятся в определенной зависимости.

Но, если раствор обладает сравнительно высокой ***электропроводностью,*** то характер этих зависимостей существенно меняется.

Существует два различных механизма прохождения электрического тока через проводники:

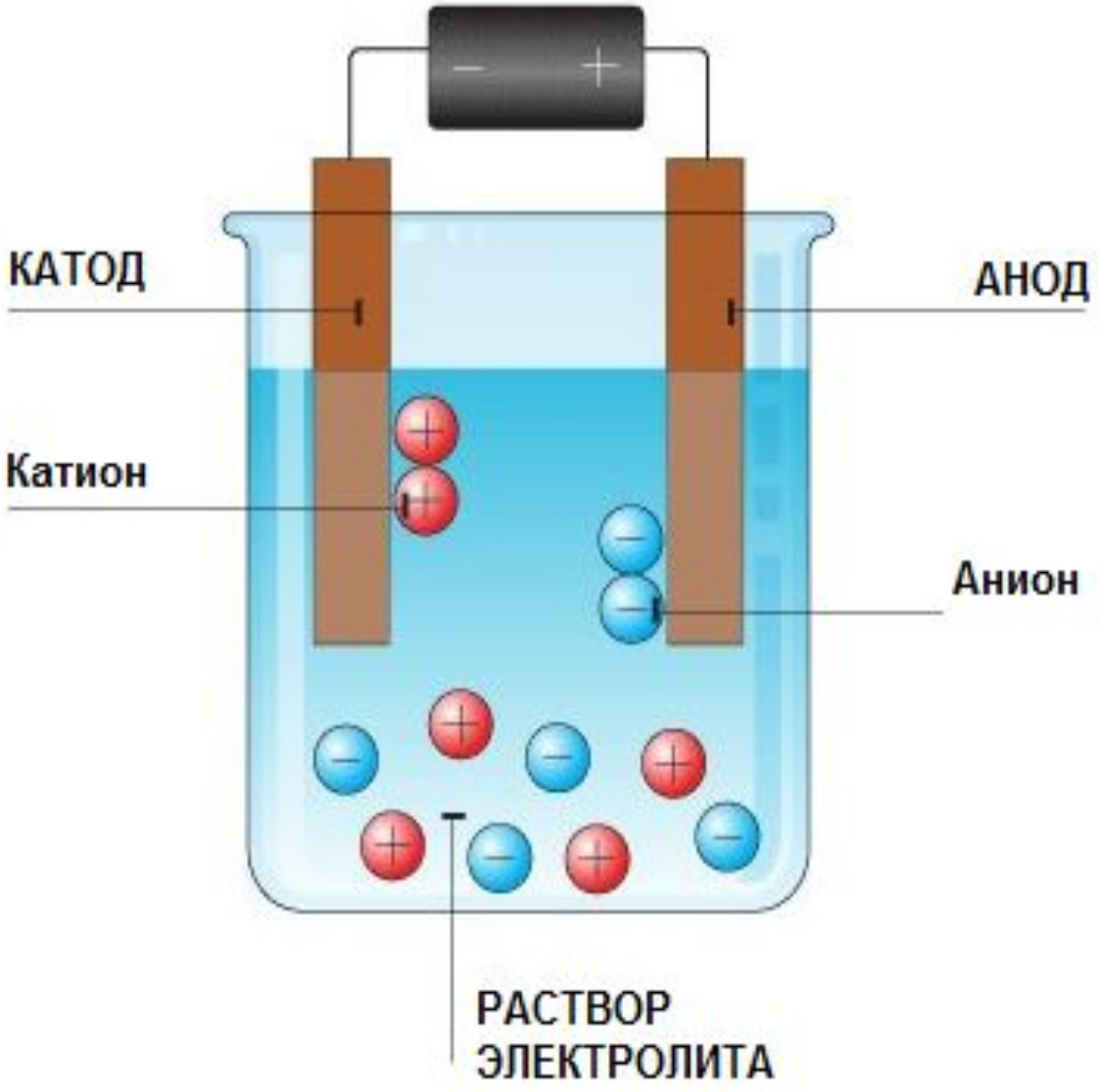


Вещества, которые образуют растворы, обладающие преимущественно ионной проводимостью, называются ***электролитами.***

Если постоянное электрическое напряжение подвести при помощи металлических проводников – ***электродов*** – к электролиту, то наблюдается прохождение электрического тока через раствор. ***Это явление непременно сопровождается химическими реакциями окисления и восстановления на электродах.*** В этом отличие электропроводности электролитов от электропроводности металлических проводников.

Протекание химических реакций на электродах под действием электрического тока называется ***ЭЛЕКТРОЛИЗОМ***.

Составные части электрохимической системы



- **Катод** – отрицательно заряженный электрод – **реакция восстановления**
- **Анод** – положительно заряженный электрод – **реакция окисления**
- **Катион** – положительный ион
- **Анион** – отрицательный ион

2.1. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ С. АРРЕНИУСА

Основные положения теории Аррениуса:

- ***Соли, кислоты, основания при растворении в воде и некоторых других полярных растворителях частично или полностью распадаются на ионы.***

Эти ионы существуют в растворе независимо от того, проходит через раствор электрический ток или нет.

Вследствие этого число независимо движущихся частиц растворенного вещества больше, чем при отсутствии диссоциации.

- ***Наряду с процессом диссоциации в растворе идет обратный процесс – ассоциация ионов в молекулы.***

Таким образом, диссоциация молекул на ионы является неполной, поэтому в качестве меры электролитической диссоциации Аррениус ввел величину **степени диссоциации α,** определяемую как долю молекул,

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

где ***n*** - число диссоциированных молекул; ***N*** – общее число молекул.

Для любой обратимой реакции электролитической диссоциации:

$$K_{\nu+}A_{\nu-} \Leftrightarrow \nu_{+}K^{z+} + \nu_{-}A^{z-}$$

сумма $\nu_+ + \nu_-$ равна общему числу ν ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы.

Коэффициент Вант-Гоффа *i*:

$$i = 1 + (\nu_+ + \nu_- - 1) \cdot \alpha = 1 + (\nu - 1) \cdot \alpha$$

Определив коэффициент *i*, можно по этому уравнению вычислить степень диссоциации α, если известна величина ν.

Коэффициент *i* показывает, во сколько раз увеличивается общая молярная конценрация частиц в растворе за счет диссоциации электролита.

- ***Диссоциация растворенных веществ на ионы подчиняется тем же законам химического равновесия, что и другие реакции***, в частности, закону действующих масс:

$$K_д = \frac{\left[K^{z+}\right]^{\nu+}\left[A^{z-}\right]^{\nu-}}{\left[K_{\nu+}A_{\nu-}\right]}$$

где $K_д$ – ***константа диссоциации***, выраженная через концентрации, или так называемая ***классическая константа диссоциации***.

Диссоциация сильных электролитов равна 100% или почти 100%.

Чем больше $K_д$, тем выше степень диссоциации. Таким образом, величина $K_д$ может служить мерой силы кислоты, то есть мерой кислотности. Для электролитов средней силы (H_3PO_4 – первая ступень, $Ca(OH)_2$) значения $K_д$ лежат в пределах от 10^{-2} до 10^{-4}; для слабых электролитов (CH_3COOH, NH_4OH) $K_д = 10^{-5} \div 10^{-9}$; при $K_д < 10^{-10}$ электролит считается очень слабым (H_2O).

Недостатки теории Аррениуса

Теория электролитической диссоциации применима только к разбавленным растворам слабых электролитов.

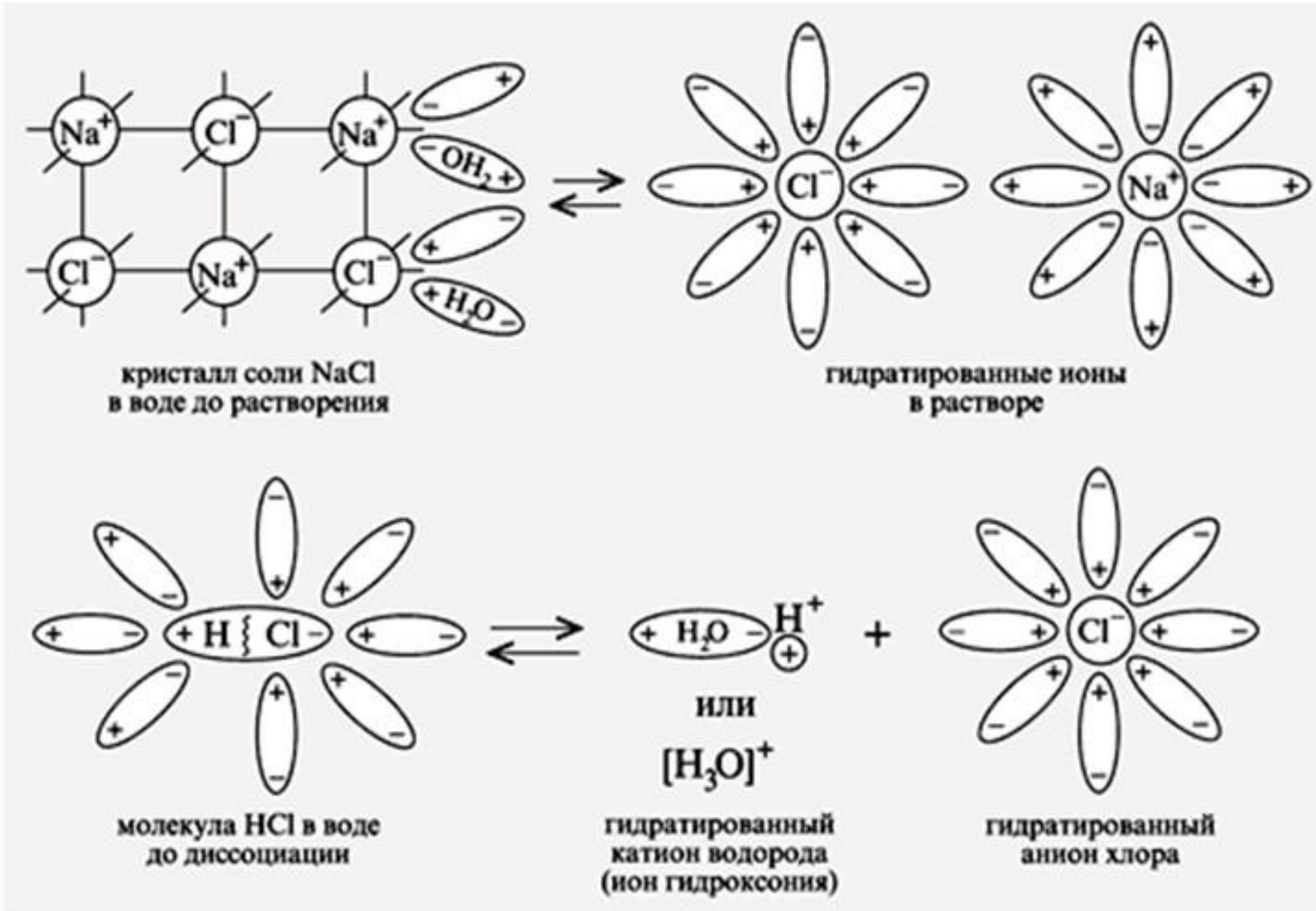
Причина всех недостатков теории заключается в игнорировании взаимодействия частиц растворенного вещества между собой, а также с молекулами растворителя.

Пренебрежение ион-ионным взаимодействием приводило к нарушению количественных соотношений теории Аррениуса.

Игнорирование ион-дипольного взаимодействия (то есть взаимодействие ионов с диполями воды или другого растворителя), не позволяет объяснить процесс образования, ведь именно это взаимодействие является физической основой образования ионов в растворе при растворении электролита.

2.2. ИОН-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Термин **электролитическая диссоциация** подразумевает образование ионов в растворе из нейтральных молекул растворяемого вещества. Однако часто ионы существуют уже до растворения. Например, твердый хлорид натрия представляет собой кристалл, построенный из ионов Na^+ и Cl^-. При растворении NaCl происходит разрушение кристалла за счет взаимодействия


Na+
Cl−
Na+
OH2
Cl−
Na+
Cl−
H2O
Cl−
Na+
кристалл соли NaCl
в воде до растворения
гидратированные ионы
в растворе
H Cl
молекула HCl в воде
до диссоциации
H2O H+
или
[H3O]+
гидратированный
катион водорода
(ион гидроксония)
+
Cl−
гидратированный
анион хлора

Энергия сольватации представляет собой выигрыш в энергии, который получается при перенесении моля исследуемых ионов из вакуума в данный растворитель. При этом предполагается, что такой выигрыш энергии не включает в себя электростатическое взаимодействие ионов.

$$U_{растворения} = \sum U_{сольватации} - U_{крист.решетки}$$

$U_{растворения}$ – энергия, выделяющаяся при растворении соли (выигрыш)

$\Sigma U_{сольватации}$ – суммарная энергия сольватации ионов

$U_{крист.\ решетки}$ – энергия, которую нужно затратить на разрушение кристаллической решетки.

$U_{растворения} > 0$ – происходит растворение

$U_{растворения} < 0$ – растворения нет

Поскольку при растворении образуется ион, окруженный несколькими молекулами растворителя, используется понятие **числа сольватации** (n=4÷6), означающего количество молекул растворителя, связанных с ионами растворенного вещества и имеющих свойства, отличные от свойств свободных молекул растворителя.

Число сольватации зависит от концентрации раствора.

Сольватация в водных растворах называется **гидратацией.**

В качестве растворителей в электрохимии используются те, что способны обеспечивать полную или частичную диссоциацию. Это становится возможным, когда **диэлектрическая проницаемость** растворителя составляет не менее 15 единиц. **Относительная диэлектри́ческая проница́емость** среды – физическая величина, показывающая, во сколько раз сила взаимодействия двух электрических зарядов в этой среде меньше, чем в вакууме. Чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя,

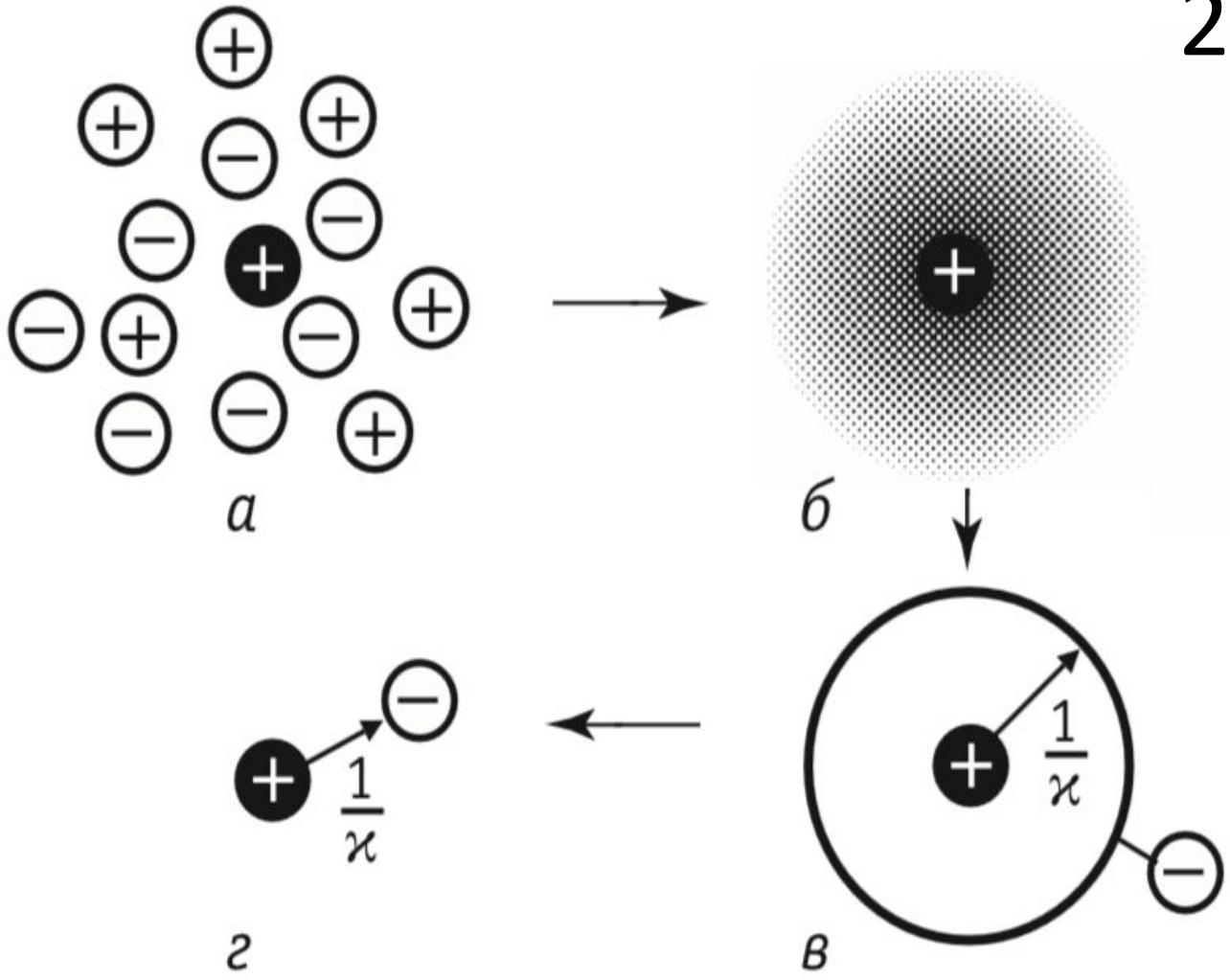
2.3. ИОН-ИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ион-дипольное взаимодействие позволяет объяснить образование и устойчивость растворов электролитов. Однако для количественного описания свойств этих растворов необходимо учитывать также ион-ионное взаимодействие.

Можно предположить, что электролит полностью диссоциирован (α = 1), растворитель представляет собой непрерывную среду, а ионы взаимодействуют в нем только по закону Кулона. Среди множества ионов, участвующих в хаотическом тепловом движении, выбирается один, так называемый **центральный ион**, который рассматривается как неподвижный. Вблизи центрального иона некоторым образом распределяются другие ионы.

Чем ближе к центральному иону, тем больше вероятность того, что там окажется ион противоположного знака. Центральный ион как бы окружен **ионной атмосферой**. Выбор центрального иона является условным, т.е. каждый ион можно рассматривать в качестве центрального и в то же время входящего в состав ионной атмосферы других ионов.

Тепловое движение ионов в ионной атмосфере приводит к тому, что отдельные заряды этих ионов как бы размазываются. В результате ионную атмосферу, состоящую из отдельных ионов, в среднем за некоторый промежуток времени можно моделировать облаком размазанного заряда, плотность которого уменьшается по мере удаления от центрального иона.



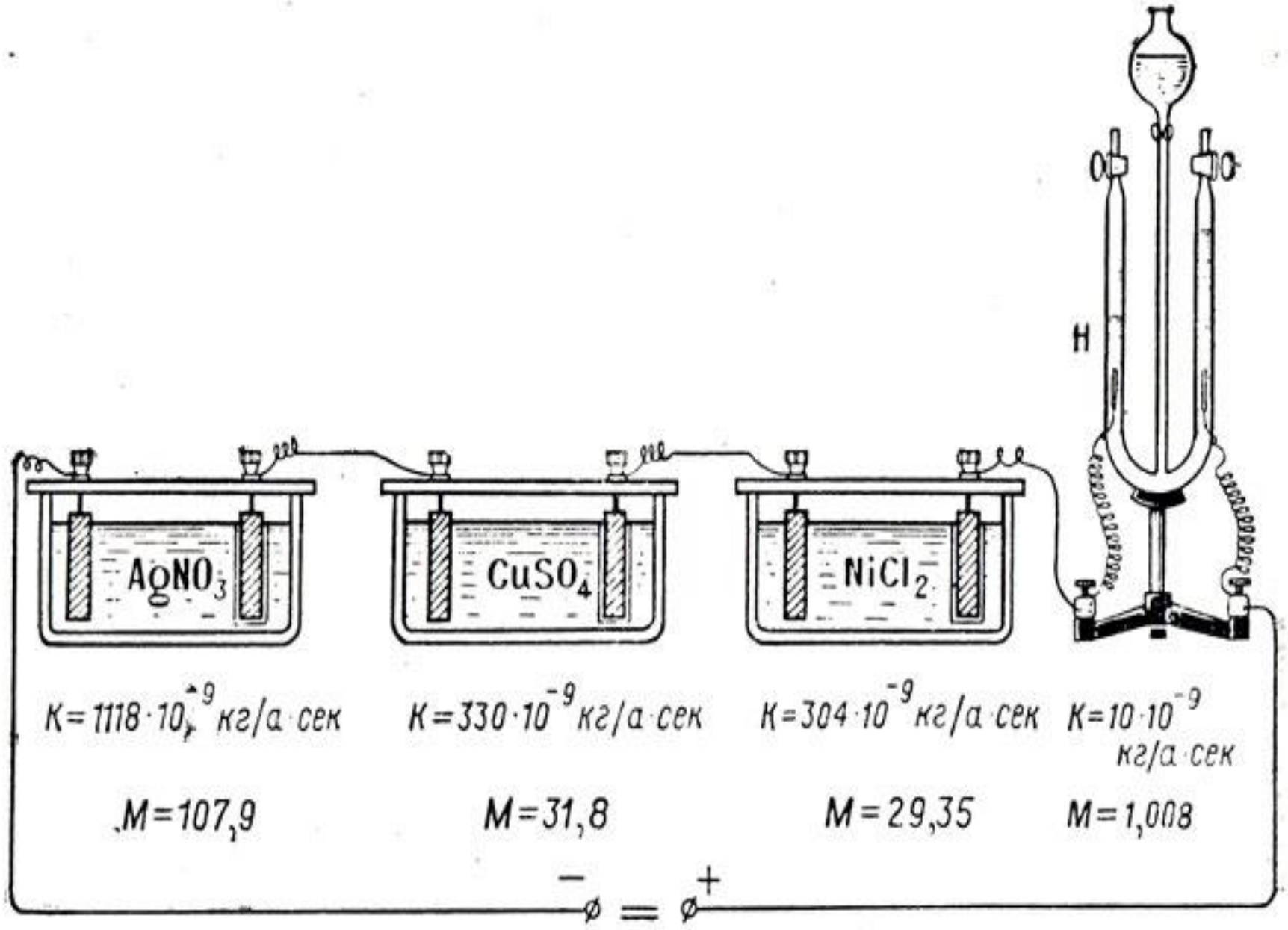
Распределение зарядов в ионной атмосфере

а — в реальной ионной атмосфере; ***б*** — в модели с размазанным зарядом; ***в*** — в модели сферического конденсатора; ***г***—при замене ионной атмосферы отдельным ионом

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА (1833). М. ФАРАДЕЙ.

При прохождении электрического тока через раствор происходит электролиз. На положительном электроде (аноде) протекает реакция окисления, на отрицательном (катоде) – восстановления.

Схема опыта, позволившего установить эти законы:



<u>Первый закон электролиза:</u> масса продуктов реакции, образовавшихся на электродах, прямо пропорциональна силе тока и времени его прохождения, т.е. количеству прошедшего электричества.

$$m = k_э \times (I\tau) = k_э \times Q$$

Q – количество электричества, [Кл; А•ч];

k – электрохимический эквивалент, [г/Кл; г/А•ч]

Массы продуктов реакции, образующихся при прохождении количества электричества, равного 1 кулону, называются **электрохимическими эквивалентами**.

Ток проходил через все растворы в течение одного и того же времени, сила тока во всех растворах одинакова. Поэтому опыт позволил установить и второй закон электролиза.

<u>Второй закон электролиза:</u> при прохождении через различные электролиты одного и того же количества электричества массы образовавшихся на электродах веществ пропорциональны химическим эквивалентам этих веществ.

$$\frac{m_1}{Э^1_x} = \frac{m_2}{Э^2_x} = \frac{m_3}{Э^3_x} = \square = const$$

где $Э_x$ – химические эквиваленты.

Химический эквивалент $Э_x$ пропорционален электрохимическому эквиваленту $k_э$.

$$Э_x = F \times k_э$$ где F – коэффициент пропорциональности.

Это выражение означает, что при прохождении через электролит F кулонов электричества на электродах выделится $Fk_э$ грамм вещества, что будет равно массе 1г-экв данного вещества. F – число Фарадея. Оно составляет 96500 Кл или 26.8 А•ч на 1 г-экв (или моль-экв).

Химический эквивалент $Э_x$, означает количество вещества (г или моль), окисляющегося или восстанавливающегося при участии **одного** электрона, то есть:

$$Э_x = \frac{M}{z}$$

где M – молекулярная масса реагирующего вещества, z – число электронов, участвующих в акте электрохимического превращения. Поэтому:

$$k_э = \frac{Э_x}{F} = \frac{M}{zF}$$

отсюда уравнение, объединяющее оба закона:

$$m = \frac{M}{zF} \times Q$$