

Лекция 18

Электрохимические процессы

План лекции

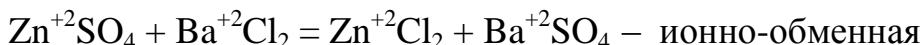
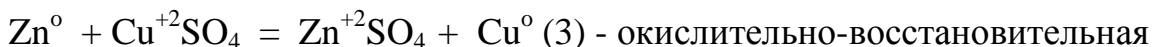
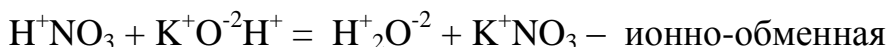
1. Окислительно-восстановительные реакции.
2. Особенности электрохимических реакций.
3. Законы Фарадея.
4. Термодинамика электрохимических процессов.
5. Электродный потенциал.
6. ЭДС. Связь с другими характеристиками.

Электрохимические процессы - процессы прямого превращения **химической энергии в электрическую** и, наоборот, **электрической энергии в химическую** в результате протекания **электрохимических реакций**.

Химические реакции можно разделить на 2 группы:

- 1) **Окислительно-восстановительные**, которые протекают *с изменением степени окисления* участников (ОВР);
- 2) **Ионно-обменные**, которые протекают *без изменения степени окисления* участников.

ПРИМЕР



При опускании Zn-пластины в раствор CuSO_4 наблюдается выделение металлической меди, пластина покрывается рыжим налетом (реакция 3).

В любой ОВР можно выделить **2 полуреакции**: полуреакцию окисления и полуреакцию восстановления.

ПРИМЕР

$Zn^0 = Zn^{2+} + 2e$ – **окисление** (отдача электронов)

$Cu^{+2} + SO_4^{2-} + 2e = Cu^0 + SO_4^{2-}$ - **восстановление** (принятие e)

$Zn^0 + CuSO_{4(p)} = ZnSO_{4(p)} + Cu^0$ – **суммарно** (реакция 3)

Если пространственно разделить эти две полуреакции, а переход электронов осуществить по проводнику 1-го рода, получим электрохимическую реакцию.

ОПЫТ



Гальванометр фиксирует ток в цепи – движение электронов от Zn к Cu, вольтметр – напряжение (разность потенциалов) между электродами.

Имеем простейший источник тока –гальванический элемент

(-) АНОД: $Zn^0 = Zn^{2+} + 2e$ – **окисление**

(+) КАТОД: $Cu^{+2} + 2e = Cu^0$ - **восстановление**

суммарно: $Zn^0 + CuSO_{4(p)} = ZnSO_{4(p)} + Cu^0$ - ТОР

ТОР – токообразующая реакция

Таким образом, электрохимические реакции – это ОВР, в которых окислительная и восстановительная полуреакции разделены пространственно, а переход электронов происходит по проводникам 1-го рода.

Для проведения электрохимической реакции требуется электрохимическая система (электрохимическая цепь).

Электрохимическая цепь состоит из **внешней** цепи и **внутренней** цепи.

Ионный проводник (проводник 2-го рода)- раствор электролита, расплав или твердый электролит.

Электроды - металлические или полупроводниковые материалы (проводники 1-го рода) в контакте с проводником 1-го рода.

Различают:

Анод – на котором идут процессы окисления;

Катод – на котором идут процессы восстановления.

ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ
(1833г. англ. уч. М.Фарадей)

Масса или количество вещества, претерпевшего превращение на электроде при протекании постоянного тока, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества:
$$m = k \cdot q = k_{\text{э}} \cdot I \cdot t$$

k – электрохимический эквивалент;

$q = I \cdot t$ - количество электричества, Кл;

I - сила тока, прошедшего через систему, А;

t – время протекания процесса, с или час.;

При прохождении через различные электролиты одного и того же количества электричества массы веществ, участвующих в электродных реакциях, пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

$$V_{\text{э}}^K = V_{\text{э}}^A$$

$v_{\text{э}}(1)$ моль экв. = $v_{\text{э}}(2)$ моль экв.

$m(1)/m(2) = M_{\text{э}}(1)/M_{\text{э}}(2)$

$m(1)/M_{\text{э}}(1) = m(2)/M_{\text{э}}(2)$

Число Фарадея - $F=96484$ Кл (А·с) - количество электричества, необходимое для электрохимического превращения 1 моль эквивалента любого вещества
 $F=96500$ Кл (А·с).

Для массы вещества:

$$m = \frac{M \cdot q}{n \cdot F} = \frac{M_{\text{э}} \cdot I \cdot t}{F}$$

$M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль, ;

n – число электронов, участвующее в процессе.

Для объема газообразных

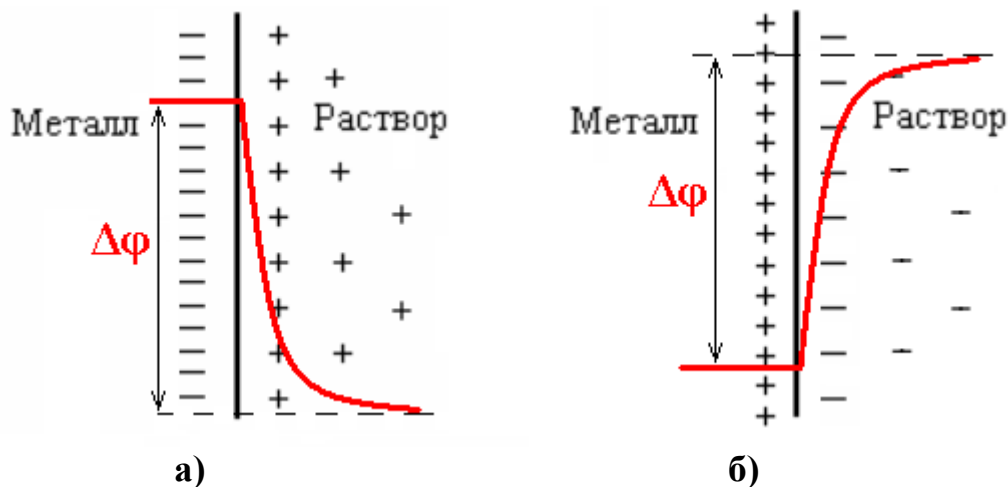
$$V = \frac{V_m \cdot I \cdot t}{n \cdot F} = \frac{V_{\text{э}} \cdot I \cdot t}{F}$$

веществ:

$V_{\text{Э}}$ – объем моль эквивалента газа, л/моль.

Термодинамика электрохимических процессов

При контакте металла М с раствором собственной соли может происходить переход ионов металла M^{n+} через границу раздела металл/раствор:



Возникновение двойного электрического слоя на границе металл/раствор

Если с поверхности М положительно заряженные ионы M^{n+} переходят в раствор, на поверхности М образуется избыток электронов и М имеет заряд(-);

- положительные ионы M^{n+} располагаются у поверхности М;

- устанавливается равновесие $M \rightleftharpoons M^{n+}(p) + ne$;

- возникает своеобразный микроконденсатор –

двойной электрический слой (ДЭС).

Внутри ДЭС имеет место скачок потенциала $\Delta\phi$ (рис.а).

(Может быть обратный переход **ионов M^{n+} на металл**, и поверхность М заряжается положительно, а у поверхности располагаются **противоионы**.)

Скачок $\Delta\phi$ в ДЭС имеет противоположный знак (рис.б).

Разные электроды имеют различные величины скачка потенциала $\Delta\phi$.

e переходят от электрода с более отрицательным потенциалом к электроду с более положительным.

Абсолютное значение скачка $\Delta\phi$ в ДЭС измерить нельзя! -

(потому что нельзя измерить разность потенциалов между точками в разных фазах)

Можно измерить разность потенциалов между двумя электродами. ($E = \Delta\phi_1 - \Delta\phi_2$. Методы измерения – ниже).

Если потенциал одного из электродов принять равным нулю, получим значение потенциала другого электрода относительно первого (так называемый электродный потенциал).

Определения и обозначения:

- **электродным потенциалом** E_M^{n+}/M называется значение потенциала электрода, измеренное *относительно электрода сравнения*, потенциал которого принимают равным 0; то есть *разность потенциалов между электродом сравнения и данным электродом*;

- **равновесным потенциалом**, E^p , называется потенциал электрода в равновесии с раствором ($M \rightleftharpoons M^{n+}(p) + ne$), то есть в отсутствие электрического тока, при разомкнутой цепи;

- **стандартным потенциалом**, E^0 , называется *равновесный* электродный потенциал, если и металл, и раствор находятся в стандартных состояниях, то есть давлении 1 атм и концентрации (активности) ионов 1 моль/л;

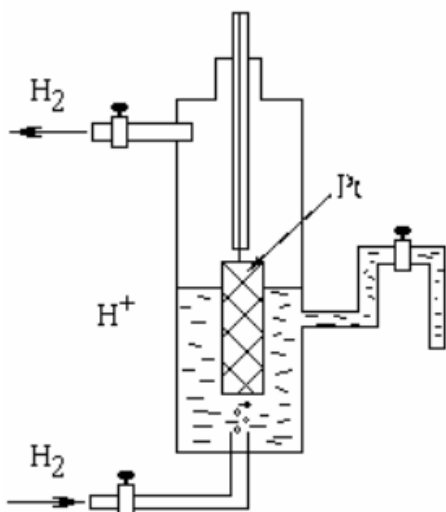
- **электродвижущей силой ЭДС**, E_{Δ} , гальванического элемента называется *разность равновесных потенциалов катода и анода*, $E_{\Delta} = E^p_K - E^p_A$;

- в случае **водородной шкалы потенциалов** за **ноль** принимают потенциал **стандартного водородного электрода**.

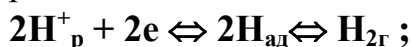
В общем случае: если потенциал электрода определяется потенциалопределяющей реакцией $Ox + ne \rightleftharpoons Red$, где индекс "*Ox/Red*" обозначает окисленную "*Ox*" и восстановленную "*Red*" формы вещества.

Обозначение электродного потенциала: $E_{Ox/Red}$

Водородный электрод: $H^+ / H_2(Pt)$



Потенциалопределяющая реакция:



при пропускании водорода через раствор кислоты идет адсорбция H_2 на поверхности Pt/Pt и его атомизация.

Стандартный водородный электрод:

если система – в **стандартном** состоянии:

$p_{H_2} = 1$ (101кПа); $a_{H^+} = 1$ моль/л (1н H_2SO_4) и $T = 298$ К

Потенциал такого электрода **условно** принимают равным 0.

$$E^0_{H^+/H_2} = 0 \text{ В}$$

Стандартная ЭДС ГЭ: $E^0_{Э} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{H^+/H_2} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,337$ В

Стандартная ЭДС ГЭ: $E^0_{Э} = E^0_{H^+/H_2} - E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -E^0_{Zn^{2+}/Zn} = 0,763$ В

$\Rightarrow E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763$ В.

Стандартная ЭДС Zn/Cu -ГЭ: $E^0_{Э} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Zn^{2+}/Zn} = 0,337 - (-0,763) = 1,1$ В.

ЭДС – максимально возможная разность потенциалов между катодом и анодом, всегда положительная.

При протекании тока в ГЭ его напряжение всегда меньше ЭДС.

Стандартные электродные потенциалы – табулированы.

В таблице *стандартных электродных потенциалов* потенциалы расположены в *порядке возрастания*, что соответствует уменьшению восстановительной и повышению окислительной активности систем.

Ряд металлов, расположенных в *порядке возрастания* их стандартных потенциалов E^0 называют *рядом напряжения металлов*.

Чем *меньше* (более отрицательное) значение E^0 , тем *выше* восстановительная способность восстановленной формы (металла) и *ниже* окислительная способность его ионов.

Так, в ряду напряжений металл способен вытеснять, отдавая е, следующие за ним в ряду металлы из растворов их солей.

Стандартный потенциал E^0 частный случай *равновесного* E^P при стандартном состоянии электрохимической системы.

Величины $E^P_{Ox/Red}$ и ЭДС, $E_{Э}$, **зависят** от :

природы электрода; состава электролита; температуры.

Связь $E_{Ox/Red}$ и $E_{Э}$ с другими термодинамическими характеристиками

$$-\Delta_r G = A_{\text{полезн max}}$$

$$-\Delta G_{\text{ТОР}} = A_{\text{электр max}}$$

С другой стороны, электрическая работа, совершаемая ГЭ при переносе заряда Q через разность потенциалов U :

$$A_{\text{электрич}} = Q \cdot U$$

Максимальная работа ГЭ при переносе n молей электронов:

$$A_{\text{электр max}} = nFE_{\text{Э}}, \quad \text{где } E_{\text{Э}} - \text{ЭДС.}$$

$$\Rightarrow \Delta G_{\text{ТОР}} = -nFE_{\text{Э}} \quad \Delta G^0_{\text{ТОР}} = -nFE^0_{\text{Э}}$$

- основные уравнения, связывающие химические и электрические характеристики.

Для ТОР ГЭ $aA_{(p)} + bB_{(r)} \Leftrightarrow dD_{(p)} + lL_{(r)}$ *изотерма Вант Гоффа* для конденсированных систем (растворов):

$$\Delta G_{\text{ТОР}} = \Delta G^0_{\text{ТОР}} + RT \ln \frac{a^d_D \cdot p^l_L}{a^a_A} \quad (: -nF) \text{ имеем}$$

уравнение Нернста для ЭДС

$$E_{\text{Э}} = - \frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^a_A}{a^d_D \cdot p^l_L} \Rightarrow E_{\text{Э}} = E^0_{\text{Э}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^a_A}{a^d_D \cdot p^l_L}$$

Связь ЭДС с константой равновесия ТОР

$$\Delta G^0_{\text{ТОР}} = -RT \ln K_a \approx -RT \ln K_c \Rightarrow \ln K_a = \frac{nFE_{\text{Э}}}{RT} \approx \ln K_c$$

Температурная зависимость ЭДС

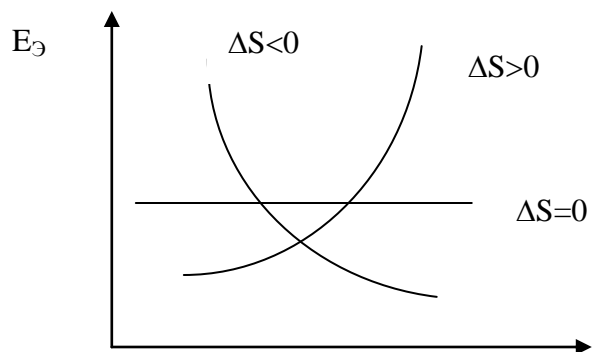
$$\Delta G_{\text{ТОР}} = \Delta H - T\Delta S = -nFE_{\text{Э}}$$

Предполагая независимость ΔH и ΔS от температуры, имеем:

$$\frac{d\Delta G}{dT} = -\Delta S = -nF \frac{dE_{\text{Э}}}{dT} \Rightarrow \Delta S = nF \frac{dE_{\text{Э}}}{dT}$$

температурный коэффициент ЭДС: $\frac{dE_{\text{Э}}}{dT} = \frac{\Delta S}{nF}$

тепловой эффект ТОР: $\Delta H = -nFE_{\ominus} + nFT \frac{dE_{\ominus}}{dT}$



Вывод:

измеряя E_{\ominus} и $\frac{dE_{\ominus}}{dT}$, определяют ΔG , ΔH и ΔS реакции в ГЭ. T