Электрохимия -

наука, изучающая химические процессы, вследствие которых в системе возникает электрический ток

Процессы, протекающие на границе раздела фаз проводников I и II рода в электродах, называются ***электродными процессами***. Электродные процессы подразделяются на 2 вида:

- процессы электролиза- когда затраченная электрическая энергия превращается в химическую
- процессы возникновения электродвижущей силы с возникновением электрического тока в результате протекания химических реакций.

Процессы, протекающие в аккумуляторах, пример смешанных электрохимических реакций.

Понятие о двойном электрическом слое (ДЭС)

При погружении металлической пластинки (например цинковой) в чистую воду, то под действием полярных молекул воды часть ионов металла перейдет в воду. В металле образуется избыток электронов. Металл приобретет отрицательный заряд. Это приведет к появлению вблизи поверхности металла избытка положительно заряженных ионов.

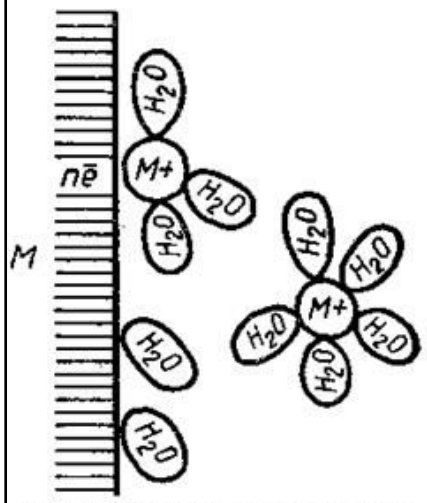
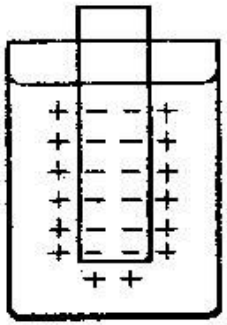


Схема возникновения двойного электрического слоя

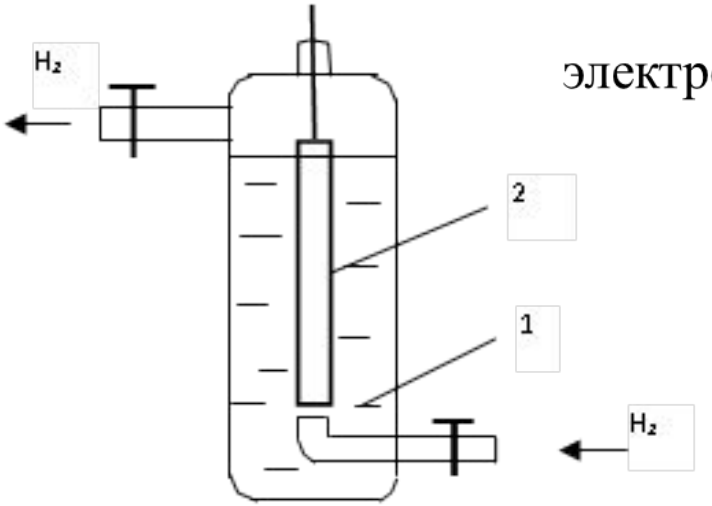


Двойной электрический слой

Катионы металла переходят в раствор в виде гидратированных ионов. Это происходит до тех пор, пока не установится динамическое равновесие . На границе металл-раствор образуется **двойной электрический слой.** Между металлом и раствором возникнет разность потенциалов. Разность потенциалов для каждого металла различна, она определяется:

1) прочностью кристаллической решетки;
2) энергией гидратации ионов в растворе;
3) концентрацией ионов в растворе

Потенциал двойного электрического слоя, образующегося на границе между металлом и раствором его соли, носит название **электродного потенциала**, а при стандартной температуре T=298 К и $a_{M^{+n}} = 1$ моль/л– **стандартного электродного потенциала.** Величина и знак стандартного электродного потенциала могут служить мерой химической активности металлов.



Однако абсолютная величина стандартного электродного потенциала не может быть измерена, т.к. измерительная цепь будет неизбежно включать в себя несколько потенциалов. Поэтому обычно измеряют величину электродного потенциала относительно второго электрода. В качестве такого электрода, т.е. электрода сравнения, принято использовать **стандартный водородный электрод.**

Водородный электрод состоит из платины, покрытой платиновой чернью. Платина помещена в раствор серной кислоты. Через раствор пропускают ток водорода. Платиновая чернь очень хорошо растворяет водород. В результате образуется система, состоящая из водорода, растворенного в платине, и ионов водорода в растворе. В системе имеет место равновесие:

$$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2.$$

Возникает скачок потенциала между платиной и раствором. Если активность ионов водорода равна единице, парциальное давление газообразного водорода составляет 101,3 кПа, а Т=298К, то такой электрод называют стандартным водородным электродом. Потенциал стандартного водородного электрода условно принят равным нулю

$$\varphi_{H^+/1/2H_2} = 0{,}000\ B$$

Стандартные электродные потенциалы принято относить к электродным полуреакциям восстановления, и по этой причине их называют **стандартными восстановительными потенциалами**.

Металлы, расположенные в порядке возрастания их величин стандартных восстановительных потенциалов, называют рядом активности металлов:

Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H_2, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Чем отрицательнее значение стандартного восстановительного потенциала металла, тем сильнее его восстановительные свойства. Наоборот, чем положительнее значение стандартного восстановительного потенциала металла, тем сильнее окислительные свойства иона металла. Наиболее сильным восстановителем является литий, а наиболее сильными окислителями являются ионы золота, платины, палладия.

Гальванический элемент. Элемент Даниэля- Якоби

Гальваническим элементом называется любое устройство, в котором энергия химической реакции непосредственно превращается в электрическую.

В каждом гальваническом элементе протекает окислительно-восстановительная реакция.

При этом на отрицательном электроде происходит **процесс окисления**, а на положительном - **восстановление.** Отрицательным считается электрод, посылающий электроны во внешнюю цепь; положительным - принимающий электроны из внешней цепи.

Каждый гальванический элемент состоит из двух полуэлементов, содержащих соответствующий электрод.

Электродвижущей силой (ЭДС) называется разность потенциалов на полюсах гальванического элемента. Э.Д.С. гальванического элемента рассматривается как сумма скачков потенциала на всех границах раздела фаз равновесной электрохимической системы.

Для гальванических элементов характерны три основных скачка потенциала (разности потенциалов): на границе раздела металл-раствор, раствор-раствор, металл-металл.

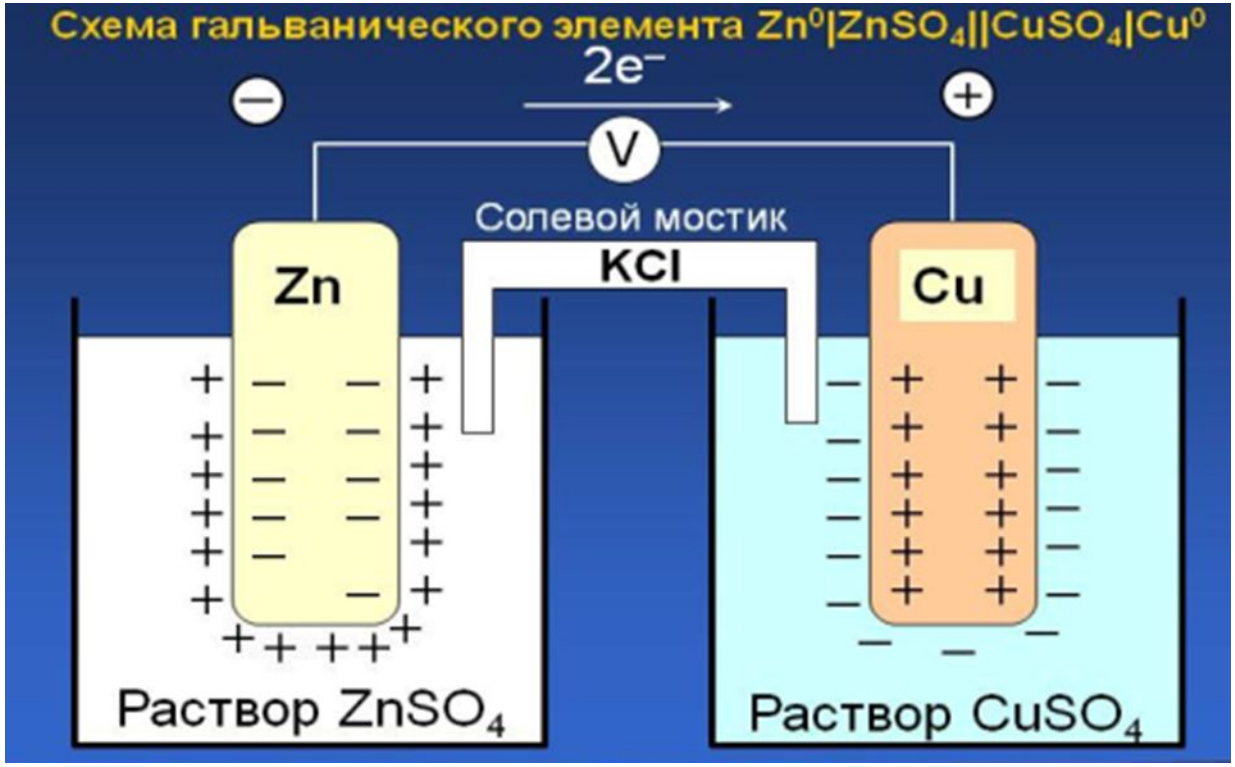
Гальванический элемент Даниэля-Якоби состоит из медной пластинки, погруженной в раствор $CuSO_4$ и цинковой пластинки, погруженной в раствор $ZnSO_4$. Для предотвращения смешения электролитов электроды отделены друг от друга пористой перегородкой, пропускающей ионы.

На поверхности цинковой пластины возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие следующего типа:

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e}$

На поверхности медной пластины также возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие:

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\bar{e}$



Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, чем потенциал медного, поэтому при замыкании внешней цепи электроны будут переходить с цинкового электрода на медный. Поэтому возникнет самопроизвольный процесс растворения цинка на цинковом электроде и выделение меди на медном электроде. Эти процессы будут продолжаться до тех пор, пока не выровняются потенциалы электродов, или не растворится весь цинк, или не высадится вся медь.

При работе элемента Даниэля-Якоби протекают следующие процессы:

1. Окисление цинка $Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$

Процессы окисления в электрохимии называются анодными процессами, а электроды, на которых они протекают, называются анодами.

2. Восстановление ионов меди $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$

Процессы восстановления в электрохимии называются катодными процессами, а электроды, на которых идут эти процессы, называются катодами

Суммарная окислительно-восстановительная реакция:

$Zn + CuSO_4 = Zn\ SO_4 + Cu$ или $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$

Обычно принято записывать цепи так, чтобы отрицательный электрод располагался слева, а положительный справа. Запишем схему гальванического элемента Якоби-Даниэля:

$$(\text{Анод})\ Zn \,|\, Zn^{2+} \,||\, Cu^{2+} \,|\, Cu\ (\text{Катод})$$

где сплошная вертикальная линия | обозначает границу раздела между разными фазами, а двойная сплошная вертикальная линия ‖ - солевой мостик.

Уравнение Нернста

Потенциал E электрода рассчитывают по формуле Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

где a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в электродной реакции, E^0 – стандартный потенциал электрода (при $a_{Ox} = a_{Red} = 1$), R – газовая постоянная, z– число электронов, принимающих участие в электродной реакции, T – абсолютная температура. При 298 К:

$$E = E^0 + \frac{0{,}0257}{z} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = E^0 + \frac{0{,}0591}{z} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Соответственно, стандартная ЭДС гальванического элемента равна разности стандартных потенциалов

$$\Delta E^0 = E^0_{К} - E^0_{А}$$

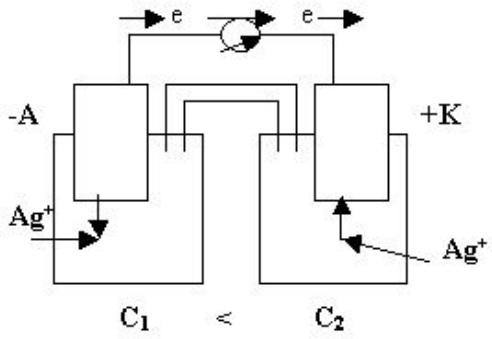
связана со стандартной ΔG^0 протекающей в нем химической реакции

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

Концентрационные гальванические элементы

Концентрационные элементы - гальванические элементы, в которых электрическая энергия получается за счет выравнивания концентраций между отдельными частями гальванической цепи.

Особенностью концентрационного гальванического элемента, является то, что оба электрода выполнены из одного и того же металла.



$$(-)\ Ag \mid AgNO_3 \mid\mid AgNO_3 \mid Ag\ (+)$$

Эти электроды отличаются друг от друга только концентрациями солевых растворов. По формуле Нернста рассчитаем ЭДС концентрационного элемента.

$$\text{ЭДС} = 0{,}059/z \cdot \lg c_1/c_2$$

Примечание: Анодом всегда является электродом опущенным в более разбавленный раствор, т.е. раствор с меньшей концентрацией.

Недостатки концентрационных гальванических элементов:

разрушаемый анод,

малая ЭДС.

Концентрационные элементы используются в тех случаях, где необходима малая ЭДС. Концентрационные цепи широко используют для определения pH, коэффициентов активности ионов, растворимости труднорастворимых электролитов.

Окислительно-восстановительные гальванические элементы

Особенностью данных элементов является то, что

1) металл электрода (обычно платина) не принимает участие в электродной реакции, а служит лишь для подвода или отвода электронов для окислительно-восстановительной реакции, протекающей между растворенными веществами на поверхности электродов;

2) продукты электродного процесса не выделяются на электродах, а остаются в растворе;

3) в электродной реакции могут принимать участие катионы, анионы и нейтральные молекулы.

В зависимости от механизма окисления — восстановления разнообразные ОВ-системы можно разделить на два типа:

1-й тип. ОВ-системы, в которых окислительно-восстановительный процесс связан с передачей только электронов, например:

Схема Pt | $FeCl_3$,$FeCl_2$ или Pt | Fe^{3+},Fe^{2+}

Наличие запятой между окисленной и восстановленной формами показывает, что между ними в растворе нет поверхности раздела. Окислитель Fe^{3+}и восстановитель Fe^{2+} в растворе непрерывно взаимодействуют с друг другом. Этот обменный процесс описывается уравнениями:

$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \bar{e}$ и $Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$

2-й тип. ОВ-системы, в которых окислительно-восстановительный процесс связан не только с передачей электронов, но и протонов, например:

Схема Pt | MnO^{4-}, H+, Mn^{2+}

$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

Классификация электродов

Условно все известные электроды можно разделить на 3 основные группы: металлические, электроды сравнения и индикаторные электроды.

Металлические электроды

Этот тип электродов наиболее просто построен и широко распространен. Металлический электрод состоит из активного металла, погруженного в ненасыщенный раствор соли этого металла.

Обозначим металл М, а катионы, образующиеся при растворении его соли, M^{n+}.

Электродную реакцию можно записать следующим образом:

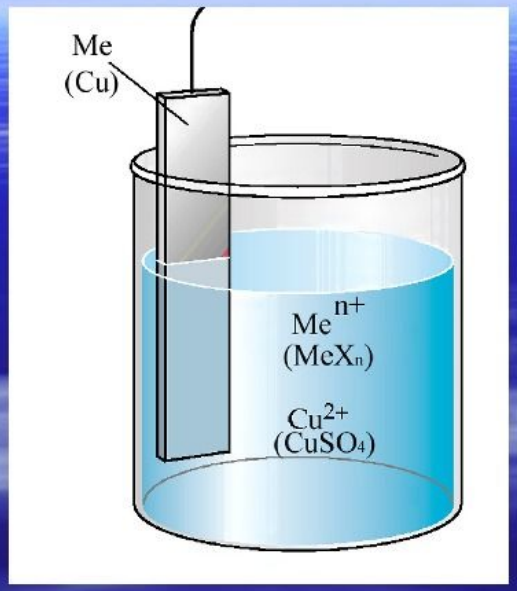
$M^{n+} + ne = M$.

Условная запись электрода принимает следующий вид: M^{n+}/M.

Примеры: медный электрод Cu^{n+}/Cu

цинковый электрод Zn^{2+}/Zn,

серебряный электрод Ag^{+}/Ag и др.



Реакция:

$Me^{n+} + ne^{-} = Me$

n – количество электронов

$Cu^{2+} + 2e^{-} = Cu$

Схема:

$Me^{n+} | Me$

$Cu^{2+} | Cu$

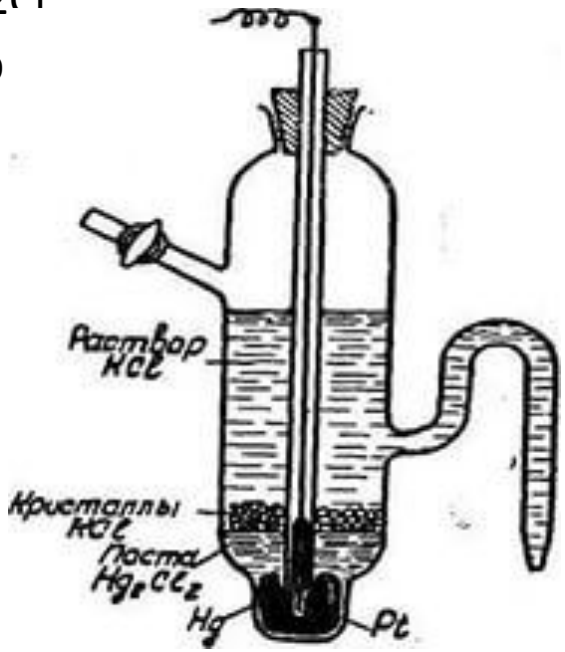
Электроды сравнения

Электроды сравнения — электрохимические системы, предназначенные для измерения электродных потенциалов. Электроды сравнения обладают постоянным и хорошо воспроизводимым потенциалом. Примеры: водородный, каломельный, хлорсеребряный, ртутно-сульфатный.

<u>Каломельный электрод</u> – это электрохимическая система, состоящая из ртути, покрытой пастой из смеси каломели и ртути, и находящаяся в контакте с раствором хлорида калия: $Hg | Hg_2Cl_2$, KCl.

На электроде протекает реакция: $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^-$

Потенциал каломельного электрода по отношению положительное значение равное 0,854В



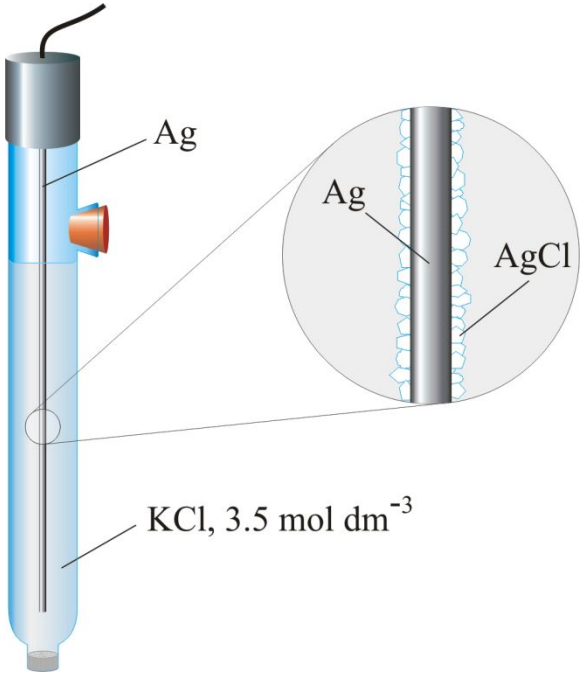
Хлорсеребряный электрод

представляет собой серебряную пластинку, покрытую слоем хлорида серебра и погруженную в раствор содержащий ионы Cl^-:

Сокращенная схема: Ag|AgCl, KCl

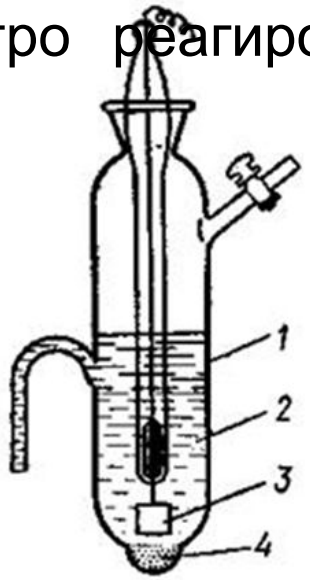
На границе раздела металл-раствор хлорсеребряного электрода протекает следующая электродная реакция: $AgCl + e \leftrightarrow Ag + Cl^-$

Потенциал хлорсеребряного электрода имеет положительный знак по отношению к водородному электроду и достигает в стандартных условиях значения 0,799В

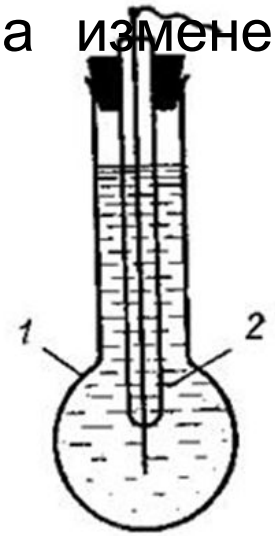


Индикаторные электроды-

электроды, используемые в сочетании с электродами сравнения, называют индикаторными или электродами определения. Их применение устраняет необходимость прибавления специального индикатора. Потенциал индикаторного электрода зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Основные требования к индикаторному электроду: он должен быстро реагировать на изменение концентрации



Хингидронный электрод:
1 - стеклянный сосуд;
2 - исследуемый раствор;
3 - платиновый электрод;
4 - хингидрон



Стеклянный электрод:
1 - тонкостенный стеклянный шарик;
2 - раствор с известным значением pH

Хингидронный электрод

Электрод представляет собой платиновую проволоку, опущенную в насыщенный раствор хингидрона$C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$

Потенциалообразующей является следующая реакция:

$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e = C_6H_4(OH)_2$.

Иными словами электрод обратим к ионам водорода. Стандартный потенциал электрода составляет 0,699В.

Хингидронный электрод используется в интервале pH=0-6. В щелочных средах нарушается соотношение хинона и гидрохинона.

Стеклянный электрод

Представляет собой стеклянный шарик, изготовленный из стекла, содержащего большое количество щелочных металлов – лития или натрия, и расположенный на конце стеклянной трубки. Если этот шарик заполнить раствором с определенным значением pH и опустить его в анализируемый раствор с другим значением pH, то на поверхности шарика возникает потенциал, величина которого изменяется соответственно разности pH между внутренним и внешним растворами.

Для измерения pH стеклянный электрод погружают в исследуемый раствор в паре с электродом сравнения (например, ХСЭ), собирая цепь вида

Pt / Ag / AgCl / KCl нас// H+ / стекло / HCl / AgCl / Ag

Достоинства стеклянного электрода:, простота работы, быстрое установление равновесия, на точность определения pH не влияет присутствие окислителей или восстановителей; на электрод не действуют яды, коллоиды и другие вещества, искажающие точность определений pH; позволяет работать с кислыми и щелочными растворами в широком диапазоне pH (от 0 до 12 – 13),работает от 0º до 95ºС

Недостатки стеклянного электрода: хрупкость