

Электрохимия – раздел физической химии, в котором изучаются законы взаимодействия и взаимосвязи химических и электрических явлений.

Электролиты – это химические соединения, которые в растворе полностью или частично диссоциируют на ионы.

$$\alpha = \frac{N_{\text{д}}}{N}$$

α – степень диссоциации;

$N_{\text{д}}$ – количество диссоциировавших молекул;

N – общее количество молекул

Величина степени диссоциации зависит от природы растворителя и растворенного вещества, концентрации раствора и температуры.

Слабые

электролиты



$$K = \frac{[A^{x-}]^a [B^{y+}]^b}{[A_a B_b]}$$

Для бинарного электролита:

$$K = \frac{[A^{x-}] \cdot [B^{y+}]}{[AB]}$$

K – константа диссоциации, зависит от температуры и природы растворителя, но не зависит от концентрации электролита

$$K = \frac{\alpha^2 C^2}{(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)}$$

закон разбавления
Оствальда

Для разбавленных растворов $(1 - \alpha) = 1$

$$K = \alpha^2 C$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Сильные электролиты

Теория Дебая-Хюккеля:

- Ионы рассматриваются как точечные заряды, при этом расстояния между ионами бесконечно велики по сравнению с размерами ионов.
- Учитывается только электростатическое взаимодействие между ионами, а все другие виды взаимодействий игнорируются.
- Введено понятие *ионной атмосферы*, под которой подразумевается статистическое образование из противоположно заряженных ионов вокруг каждого иона, который называется центральным. При этом электростатическое взаимодействие между ионами заменено электростатическим взаимодействием их ионных атмосфер.

Электропроводность растворов электролитов

Удельная электропроводность (κ) – это величина обратно пропорциональная удельному сопротивлению (ρ).

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

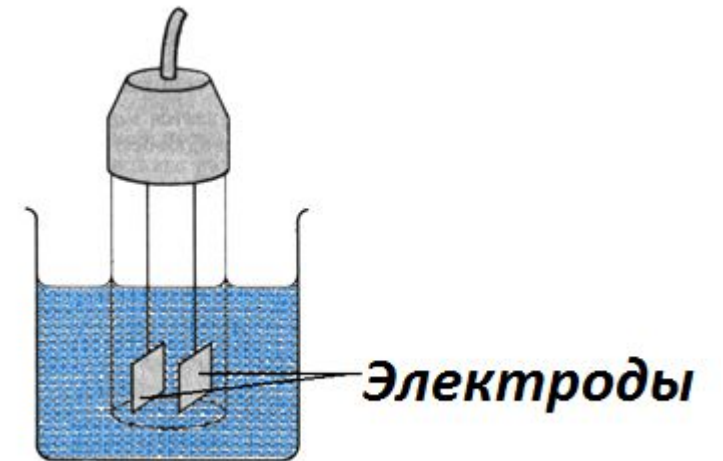
$$\rho = \frac{R \cdot S}{l}$$

R – общее сопротивление проводника, Ом;

l – длина проводника, см;

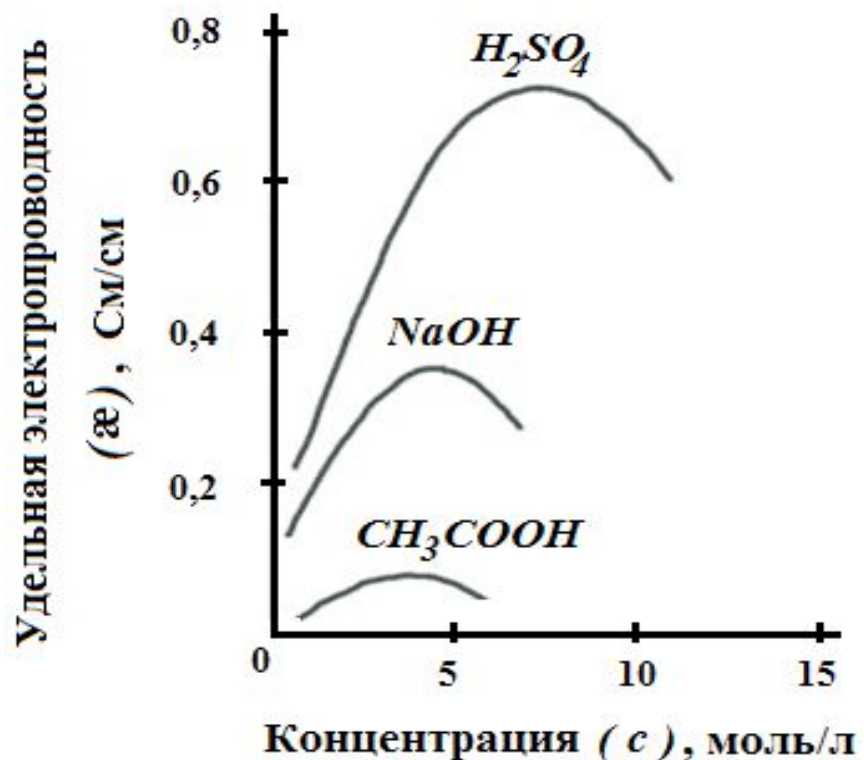
s – поперечное сечение проводника, см²

Удельная электропроводность (κ) – это электропроводность 1 см³ раствора находящегося между электродами, площадью 1 см² каждый, расстояние между которыми равно 1 см. [Ом⁻¹·см⁻¹ или См·см⁻¹].



Удельная электрическая проводимость зависит от

- концентрации электролита;
- вязкости и диэлектрической проницаемости растворителя;
- температуры;
- скорости движения ионов, которая зависит от величины заряда иона и его радиуса с учетом гидратации.



Для сильных электролитов κ сначала растет почти прямо пропорционально числу ионов; с ростом концентрации усиливается взаимодействие ионов, что уменьшает скорость их движения.

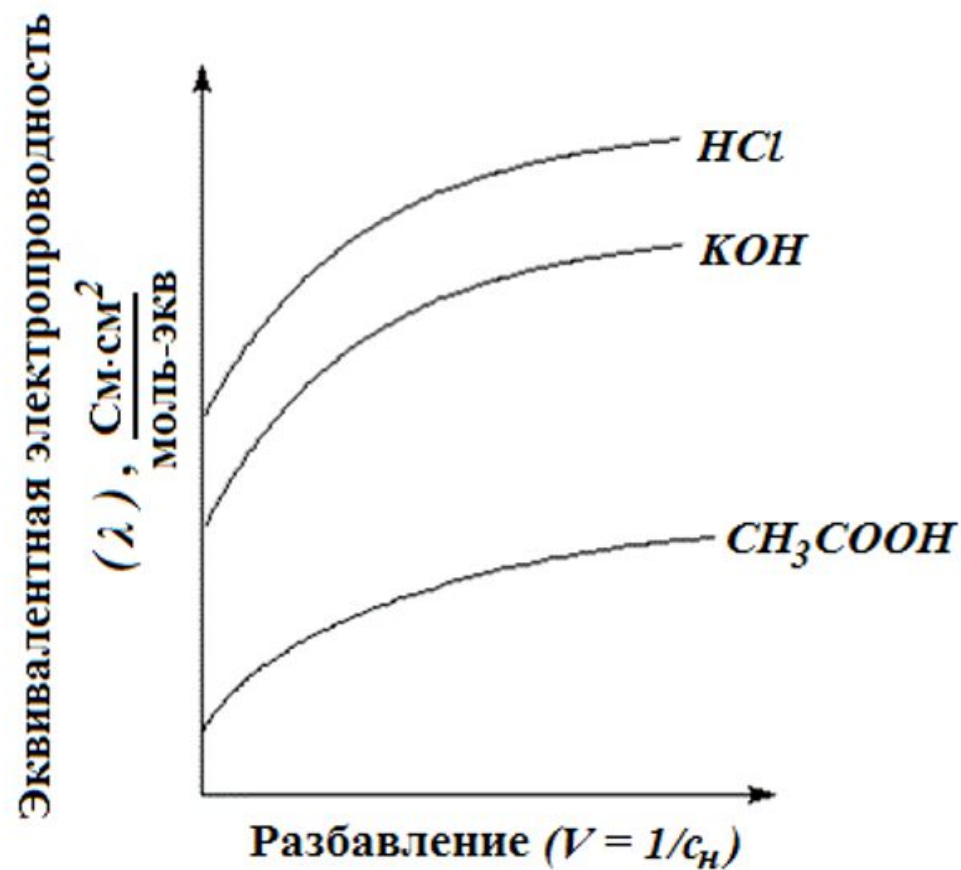
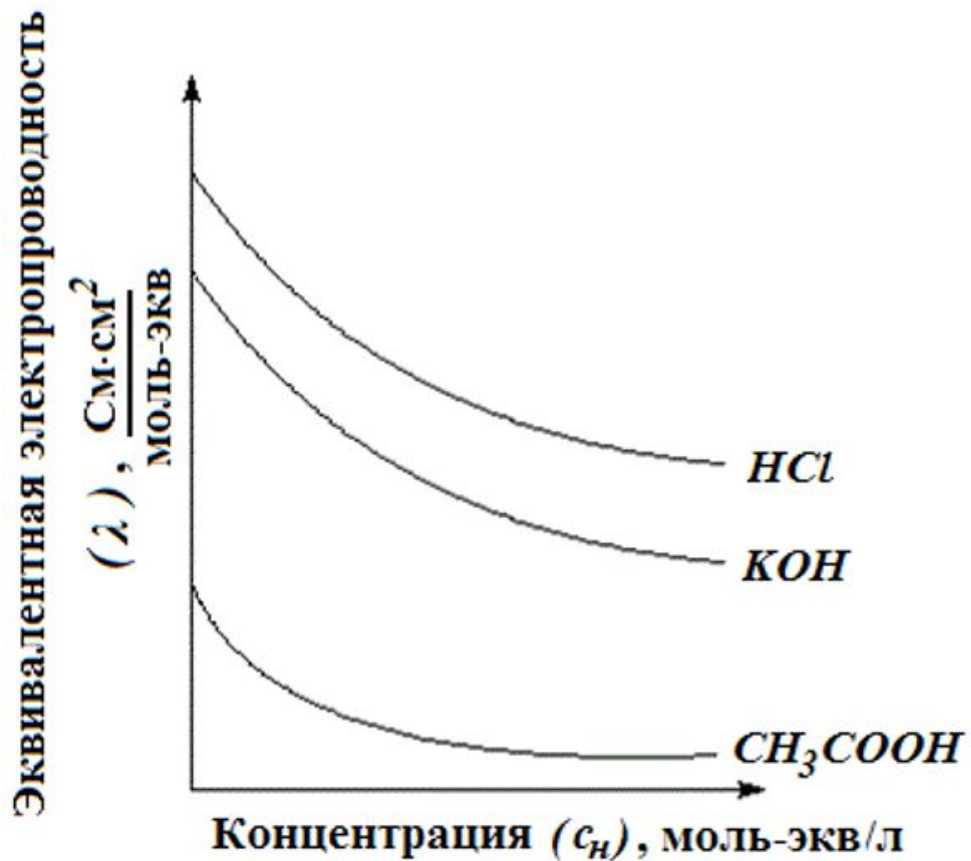
Для слабых электролитов с ростом концентрации уменьшается степень диссоциации, и при достижении определенной концентрации число ионов в растворе начинает увеличиваться медленнее, чем концентрация.

Электропроводность электролитов

Эквивалентная электропроводность (λ) – это электропроводность раствора, содержащего 1 моль-экв электролита, находящегося между двумя параллельными электродами площадью 1 см², расположенными на расстоянии 1 см друг от друга.

$$\lambda = \frac{\kappa}{c_{\text{н}}} \quad \left[\frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{МОЛЬ} - \text{ЭКВ}} \right]$$

С повышением температуры увеличивается, так как понижается вязкость раствора и увеличивается скорость перемещения ионов, а для слабых электролитов также увеличением степени диссоциации.



Для слабого электролита увеличивается степень диссоциации с разбавлением раствора.

Для чем больше ионов в растворе, тем меньше расстояние между ионами и сильнее взаимодействие, таким образом, ионы мешают друг другу

Закон Кольрауша: молярная эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении равна сумме электролитических подвижностей катиона и аниона данного электролита.

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+} + \lambda_{-}$$

λ_{+} и λ_{-} - подвижности катионов и анионов, соответственно

Для слабых электролитов:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$

$$\lambda = \lambda_{\infty} \sqrt{\frac{K_c}{c}}$$

Для сильных электролитов:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (a\lambda_{\infty} + b)\sqrt{c}$$

a и b – теоретические коэффициенты, зависящие от диэлектрической проницаемости растворителя, вязкости растворителя и температуры.

Электрохимические процессы

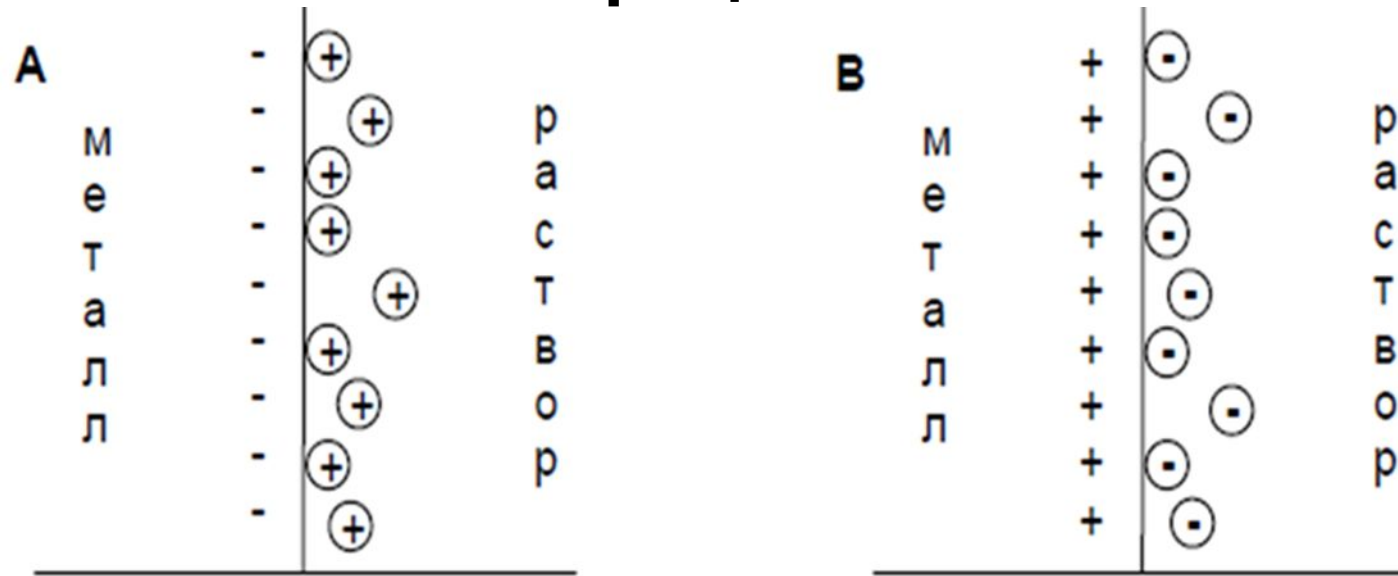


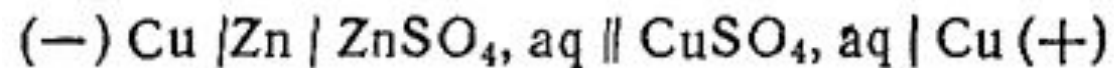
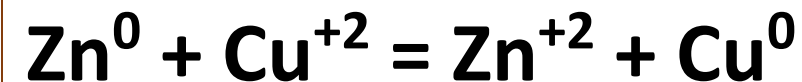
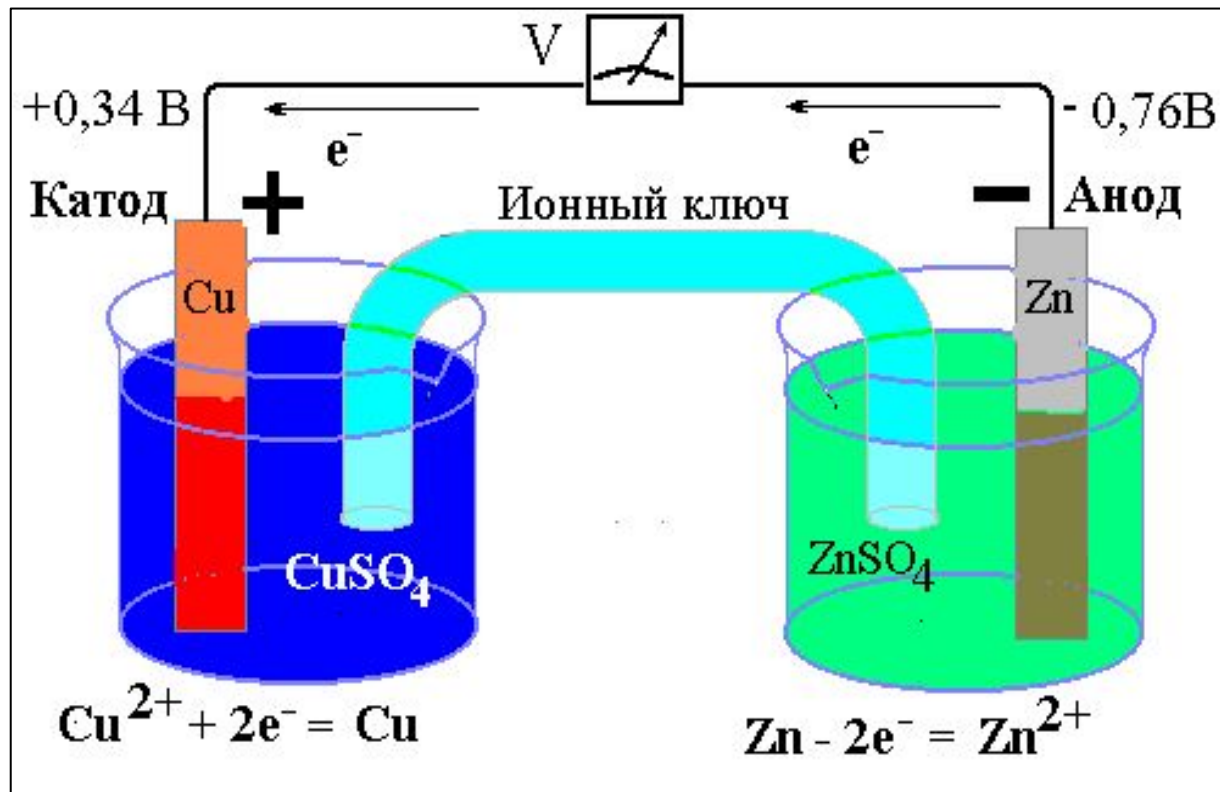
Схема двойного электрического слоя на границе электрод-раствор.



Электрохимические элементы.

Электродвижущая сила

Гальванический элемент – устройство для получения электрического тока за счет электрохимических реакций.



Катод – положительно заряженный электрод, на котором идет реакция восстановления.

Анод – отрицательно заряженный электрод, на котором идет реакция окисления.

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln c(Me^{n+})$$

ε – потенциал электрода, ε^0 – стандартный потенциал электрода, R – универсальная газовая постоянная, F – число Фарадея 96500 Кл, n – число электронов, принимающих участие в процессе.

ЭДС гальванического элемента

$$E = \varepsilon_{\text{катода}} - \varepsilon_{\text{анода}}$$

Элемент Даниэля – Якоби:

$$E = \varepsilon_{Cu} - \varepsilon_{Zn}$$

$$\varepsilon_{Cu} = \varepsilon_{Cu}^0 + \frac{RT}{2F} \ln c(Cu^{2+})$$

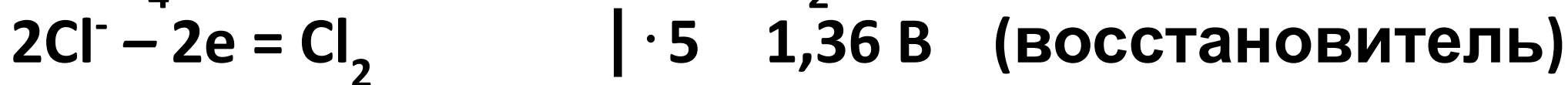
$$\varepsilon_{Zn} = \varepsilon_{Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln c(Zn^{2+})$$

$$E = \varepsilon_{Cu}^0 - \varepsilon_{Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$

ЭДС и свободная энергия Гиббса

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

$$E(\text{ЭДС}) = \varepsilon_{\text{катода}} - \varepsilon_{\text{анода}} = \varepsilon_{\text{окислителя}} - \varepsilon_{\text{восстановителя}}$$



$$E = \varepsilon_{\text{окислителя}}^0 - \varepsilon_{\text{восстановителя}}^0 = 1,51 - 1,36 = 0,15 \text{ В}$$

$$n = 2 \cdot 5 = 10$$

$$\Delta G_{298}^0 = -10 \cdot 96500 \cdot 0,15 = -144750 \text{ Дж} \approx -145 \text{ кДж}$$

Направление ОВР

ОВР может быть проведена либо электрохимически, либо в пробирке .

Полуреакции будут идентичны, поэтому направление ОВР можно определить по

$$\text{ЭДС} = \varepsilon_{\text{к}} - \varepsilon_{\text{А}} = \varepsilon_{\text{Оx}} - \varepsilon_{\text{Red}}$$

□ $\text{ЭДС} > 0$ – прямое протекание процесса

□ $\text{ЭДС} < 0$ – обратное направление

Классификация

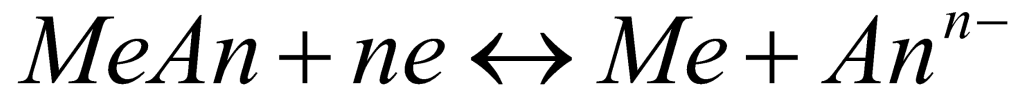
электродов

Электроды первого рода состоят из металлической пластинки, погруженной в раствор соли того же металла. Обратимы относительно катиона.



$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln C(Me^{n+})$$

Электроды второго рода состоят из металла, покрытого малорастворимой солью этого металла и находящегося в растворе, содержащем другую растворимую соль с тем же анионом. Обратимы относительно аниона.

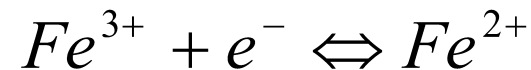


$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln C(An^{n-})$$

Окислительно-восстановительные электроды представляют собой пластину из инертного металла, погруженную в раствор, содержащий окисленные и восстановленные формы веществ (ионов или молекул). Процесс окисления-восстановления протекает в растворе без участия вещества самого металлического электрода, который играет роль проводника электрического тока: Pt/Ox, Red.

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

ферро-ферри электрод: Pt/Fe³⁺,
Fe²⁺



$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Потенциометрический метод анализа

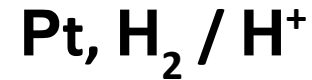
Основан на измерении разности потенциалов (электродвижущей силы - ЭДС) между двумя электродами, погруженными в анализируемый раствор.

Схема гальванической цепи

**Электрод сравнения || исследуемый раствор ||
индикаторный электрод**

Электрод сравнения – электрод, потенциал которого известен и устойчив во времени, не меняется при прохождении небольшого тока в момент проведения каких-либо реакций в анализируемом растворе. Потенциал данного электрода не зависит от концентрации определяемого иона.

- Водородный электрод: платиновая пластинка, омываемая газообразным водородом, погруженная в раствор, содержащий ионы водорода. Адсорбируемый платиной водород находится в равновесии с газообразным водородом:



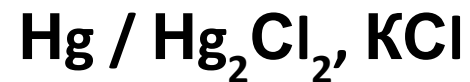
Электрохимическое равновесие на электроде: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Постандартного водородного электрода (с активностью ионов H^+ 1 моль/л и давлением водорода 101.3 кПа) принят равным нулю.

Потенциала нестандартного водородного электрода:

$$\varepsilon_{\text{H}} = \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] + \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{H}_2}$$

- Каломельный электрод состоит из ртутного электрода, помещенного в раствор KCl определенной концентрации и насыщенный каломелью Hg_2Cl_2



Обратим относительно анионов хлора :

$$\varepsilon_{\text{ккм}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{ккм}} - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-]$$

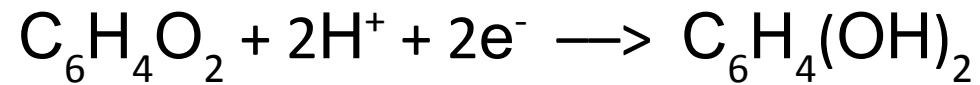
- Хлорсеребряный электрод (электрод второго рода) обратим относительно анионов хлора:



$$\varepsilon_{\text{ХС}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{ХС}} - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^{-}]$$

Индикаторный электрод – это электрод, на котором происходит электрохимическая реакция окисления или восстановления, в ходе которой, ионы или электроны (\bar{e}) переходят через границу раздела фаз, что вызывает протекание тока. Потенциал индикаторного электрода зависит от концентрации определяемого иона в растворе.

□ Хингидронный электрод (окислительно-восстановительный) представляет собой платиновую проволоку, опущенную в сосуд с исследуемым раствором, в который предварительно помещают избыточное количество хингидрона $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ – соединения хинона $C_6H_4O_2$ и гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$, способных к взаимопревращению в равновесном окислительно-восстановительном процессе, в котором участвуют ионы водорода:



$$\varepsilon_{\text{хг}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{хг}} + \frac{RT}{F} \ln[H^+] = \varepsilon^{\circ}_{\text{схг}} - 2.3 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

□ Стеклянный электрод (ионоселективный или мембранный электрод). Мембрана, селективная по отношению к некоторому иону (т.е. способная обмениваться этим ионом с раствором), разделяет два раствора с различной активностью этого иона. При соответствующем составе и строении мембраны её потенциал зависит только от активности иона, по отношению к которому мембрана селективна.

$$\varepsilon_{\text{ст}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{ст}} + \frac{RT}{F} \ln[H^+] = \varepsilon^{\circ}_{\text{ст}} - 2.3 \frac{RT}{F} \text{pH}$$