Электрохимия

I. Предмет и задачи электрохимии. Теория растворов электролитов

- ОВР
- Электролиты
- Теория электролитической диссоциации
- Сольватация
- Ион-дипольные взаимодействия в растворах
- Активность

Электрохимия – раздел физической химии, который рассматривает системы, содержащие ионы (растворы или расплавы электролитов) и процессы, протекающие на границе двух фаз с участием заряженных частиц.

Электрохимия делится на:

- ✔ теоретическую
- ✔ прикладную.

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это такие химические реакции, в которых происходит передача электронов от одних частиц (атомов, молекул, ионов) к другим, в результате чего степень окисления атомов, входящих в состав этих частиц, изменяется.

Степень окисления (СО) – условный заряд, который можно приписать тому, входящему в состав какой-либо частицы (молекулы, иона), исходя из предположения о чисто ионном характере связи в данной частице (частица состоит из ионизированных атомов).

Величина СО выражается в количестве отданных или принятых электронов.

Главная особенность ОВР – конкуренция за электроны между окислителем и восстановителем.

В любой ОВР всегда принимают участие две пары конкурирующих за электроны сопряженных окислителей и восстановителей (редокспары).

Окислитель (Ox) – частица, которая в ходе ОВР приобретает электроны.

Восстановитель (Red) – частица, которая в ходе ОВР отдаёт электроны.

Окислительно-восстановительных реакций:

1. Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции.
2. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции.
3. Диспропорционирование.

1-й закон Фарадея устанавливает прямую пропорциональность между количеством прошедшего через систему электричества и количеством прореагировавшего вещества:

$$\Delta m = k_э Jt = k_э q$$

где Δm – количество прореагировавшего вещества;

k – коэффициент пропорциональности;

q – количество электричества, равное произведению силы тока I на время t.

$k_э$ – электрохимический эквивалент.

2-й закон Фарадея устанавливает связь между количеством прореагировавшего вещества при пропускании данного количества электричества и его природой.

По этому закону, при постоянном количестве прошедшего электричества массы прореагировавших веществ относятся между собой, как их химические эквиваленты А:

$$\frac{\Delta m_1}{A_1} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = \text{const} A$$

Законы Фарадея – основные законы электролиза, согласно которых, количество вещества, выделившегося при электролизе, прямо пропорционально его химическому эквиваленту и количеству прошедшего электричества.

Наиболее обширной группой реакций, в которых не происходит перехода электронов между атомами являются ***реакции ионного обмена в растворах***.

Реакции ионного обмена протекают в тех случаях, когда может образоваться более слабодиссоциирующее вещество:

- вода,
- нерастворимая в воде соль,
- плохо растворимый газ,
- слабая кислота,
- слабое основание.

Электролитическая диссоциация

Согласно теории электролитической диссоциации С. Аррениуса:

1. При растворении в воде (или расплавлении) электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы (подвергаются электролитической диссоциации).

2. Под действием электрического тока катионы (+) двигаются к катоду (-), а анионы (-) - к аноду (+).

3. Электролитическая диссоциация - процесс обратимый (обратная реакция называется моляризацией).

4. Степень электролитической диссоциации (а) зависит от природы электролита и растворителя, температуры и концентрации.

Диссоциация характеризуется также степенью диссоциации α .

Степень диссоциации – отношение числа диссоциированных молекул к общему числу растворённых молекул:

$$\alpha_{дисс} = \frac{C_{дисс}}{C_{раствора}} \cdot 100\%,$$

$C_{раствора}$ – молярная концентрация растворенного вещества B;

$C_{дисс}$ – молярная концентрация диссоциированных молекул B.

В зависимости от величины α электролиты делятся на 3 группы:

1)Сильные α >30%

2)Средней силы 3%< α <30%

3)Слабые α <2 %

Электролитическая диссоциация – обратимый процесс.

Константы диссоциации или константы ионизации вещества:

$$AB \rightleftarrows A^+ + B^-$$

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

Для сильных электролитов, полностью распадающихся на ионы в растворе, K → ∞, для слабых K <<1.

Константа диссоциации зависит только от природы растворителя и температуры.

Электростатические взаимодействия

- Кулоновские взаимодействия между ионами;
- Ион-дипольные,
- Диполь-дипольные взаимодействия с участием полярных молекул;
- Ван-дер-ваальсовы взаимодействия между любыми частицами, присутствующими в растворе.

Энергия электростатического взаимодействия зависит от природы взаимодействующих частиц:

$$E_{AA} \neq E_{BB} \neq E_{AB}.$$

Сольватационными называют эффекты, возникающие в результате взаимодействия молекул растворителя с частицами растворенного вещества.

- электростатическая (физическая, или неспецифическая, сольватация),
- химическая (химическая, или специфическая, сольватация).

Сольватация всегда сопровождается изменением степени упорядоченности молекул растворителя (энтропийный фактор).

II. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. III. ЭЛЕКТРОДНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ. ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ.

Взаимное превращение электрической и химической форм энергии происходит в электрохимических системах:

1) проводников второго рода (I) — электролитов,

2) проводников первого рода (II), (III), находящихся в контакте с электролитом.

3) проводников (IV) — внешняя цепь — обеспечивающих прохождение тока между проводниками (II) и (III) .

На границе раздела двух фаз (I – II и I – III) происходит перенос электрического заряда — протекает электрохимическая реакция. Такая система, а также входящий в нее проводник называется электродом.

Электродом называется электрохимическая система, состоящая из веществ, обладающих различными видами проводимости и находящихся в контакте друг с другом.

Анодом называется электрод, на котором происходит реакция окисления (Oxidation).

Катодом называется электрод, на котором происходит реакция восстановления (Reduction).

В химическом источнике электрического тока — ***гальваническом элементе*** — энергия химического процесса переходит в электрическую.

Различают:

- обратимые и необратимые электроды.

Обратимыми называются электроды, при перемене направления электрического тока на которых, возникают реакции, противоположные по направлению.

На необратимых электродах идут реакции не обратные друг другу.

Электростатические взаимодействия приводят, как уже говорилось, к отклонениям поведения системы от идеального.

Метод активностей – вместо равновесных концентраций реагирующих частиц [A] используют величины, называемые активностями a_A.

Активность — это концентрация, которую имел бы компонент воображаемого идеального раствора, обладающего теми же термодинамическими свойствами, что и данный реальный раствор

Размерность концентрации — моль $\cdot$ л$^{-1}$

Отношение активности частицы к ее равновесной концентрации А называют коэффициентом активности γ:

$$\gamma_A = \frac{a_A}{[A]}$$

Коэффициенты активности ионов в растворах электролитов могут служить мерой электростатических взаимодействий в системе.

Для идеальных растворов электростатические взаимодействия пренебрежимо малы, активности равны равновесным концентрациям и $\gamma = 1$.

Ионная сила I и вычисляемой по уравнению:

$$I = \tfrac{1}{2}\sum_i [A_i] z_i^2$$

где z_i — заряд иона A_i; суммирование ведется по всем ионам i, присутствующим в растворе.

Коэффициенты активности индивидуальных ионов можно оценить по приближенным формулам Дебая—Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I} \quad \text{при } I \le 0{,}01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

$$\lg \gamma_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \quad \text{при } I = 0{,}01 - 0{,}1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

где A, B — константы, зависящие от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя (для воды при температуре 298 К имеем A ~ 0,5 и B ~ 0,33);

a — эмпирическая константа, учитывающая размеры ионов и характеризующая среднее расстояние сближения сольватированных ионов в предположении, что они являются жесткими сферами.

В разбавленных растворах ($I<0,1$ моль $\cdot л^{-1}$) коэффициенты активности ионов меньше единицы и уменьшаются с ростом ионной силы:

при $I \rightarrow 0$ значения $\gamma i \rightarrow 1$.

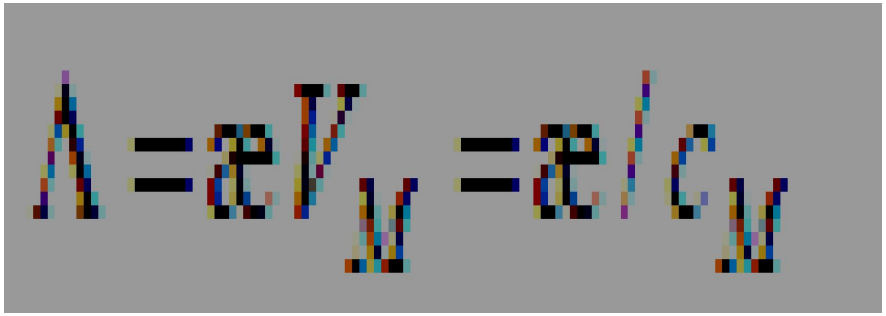
Растворы с очень низкой ионной силой ($I<1 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot л^{-1}$) можно считать идеальными.

Удельная электрическая проводимость раствора электролита **æ** — это электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по $1м^2$ и расположенными на расстоянии 1м друг от друга.

Удельная электрическая проводимость æ — является величиной, обратной удельному сопротивлению ρ

$$æ = \frac{1}{\rho}$$

Молярная электрическая проводимость раствора электролита Λ численно равна электрической проводимости объема V ($м^3$) раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, с межэлектродным расстоянием 1 м, причем каждый электрод имеет такую площадь, чтобы в этом объеме содержался 1 моль растворенного вещества.



Молярная электропроводность с уменьшением концентрации увеличивается и в пределе $c \to 0$ стремится к некоторому предельному максимальному значению $\Lambda\infty$, которое называется молярной электрической проводимостью при предельном (бесконечном) разбавлении.

Зависимость удельной электрической проводимости разбавленных растворов от температуры описывается эмпирическим уравнением

$$æ_T = æ_{298}[1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2]$$

$$\beta = 0.0163(\alpha - 0.0174)$$

α и β — температурные коэффициенты электрической проводимости.

Коэффициенты α и β зависят от природы электролита: для сильных кислот α=0,0164, для сильных оснований α=0,0190, для солей α=0,0220.

Зависимость молярной электропроводности от температуры

$$\Lambda_T = \Lambda_{298[}1+\alpha\ (T - 298)]$$

где Λ_T и Λ_{298} — молярные электрические проводимости при температуре T и 298 К,

α — температурный коэффициент электрической проводимости.

ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ. ЗАКОН КОЛЬРАУША

Электрическая проводимость электролита определяется скоростью движения ионов.

Пусть электрический ток проходит через раствор бинарного электролита, помещенный в стеклянную трубку с площадью поперечного сечения S м2, расстояние между электродами lм и разность потенциалов между ними E,В.

Сила тока — это общее количество электричества, проходящее через поперечное сечение в 1 секунду

$$I = \frac{Q}{t}$$

$$I = (u'_+ + u'_-)S\alpha c_M F$$

u'_+ и u'_- скорости движения катионов и анионов в направлении поля (м/с).

Скорости движения ионов пропорциональны напряженности поля $\frac{E}{l}$

$$u'_+ = u_+ \frac{E}{l} \quad \text{и} \quad u'_- = u_- \frac{E}{l}$$

где u_+ и u_- — ***абсолютные скорости ионов***, $[u_i] = \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$ — скорости движения соответствующих ионов при единичном градиенте потенциала в 1 В/м.

Произведения Fu_i ***называют подвижностями ионов*** λ_i

$$\lambda_+ = Fu_+, \qquad \lambda_- = Fu_-$$

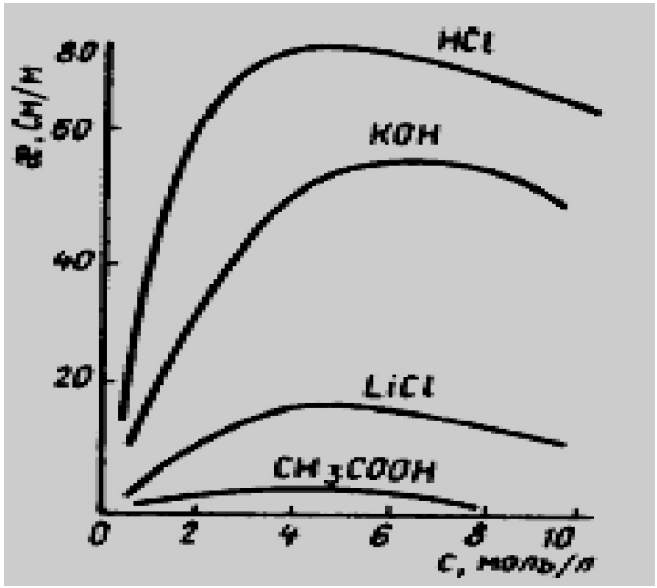
Их размерность $[\lambda_i] = \frac{\text{м}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}}$ такая же как и у молярной проводимости.

Уравнение $\Lambda_\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty$, справедливое *как для слабых, так и для сильных* электролитов, называется *законом Кольрауша*: *молярная электрическая проводимость при предельном разведении равна сумме подвижностей ионов при предельном разведении.*

Молярная электрическая проводимость растворов электролитов зависит от:

1) степени диссоциации электролита
2) взаимодействия между ионами в электролите.

С увеличением концентрации удельная электропроводность сначала растет, поскольку увеличивается количество ионов в растворе.



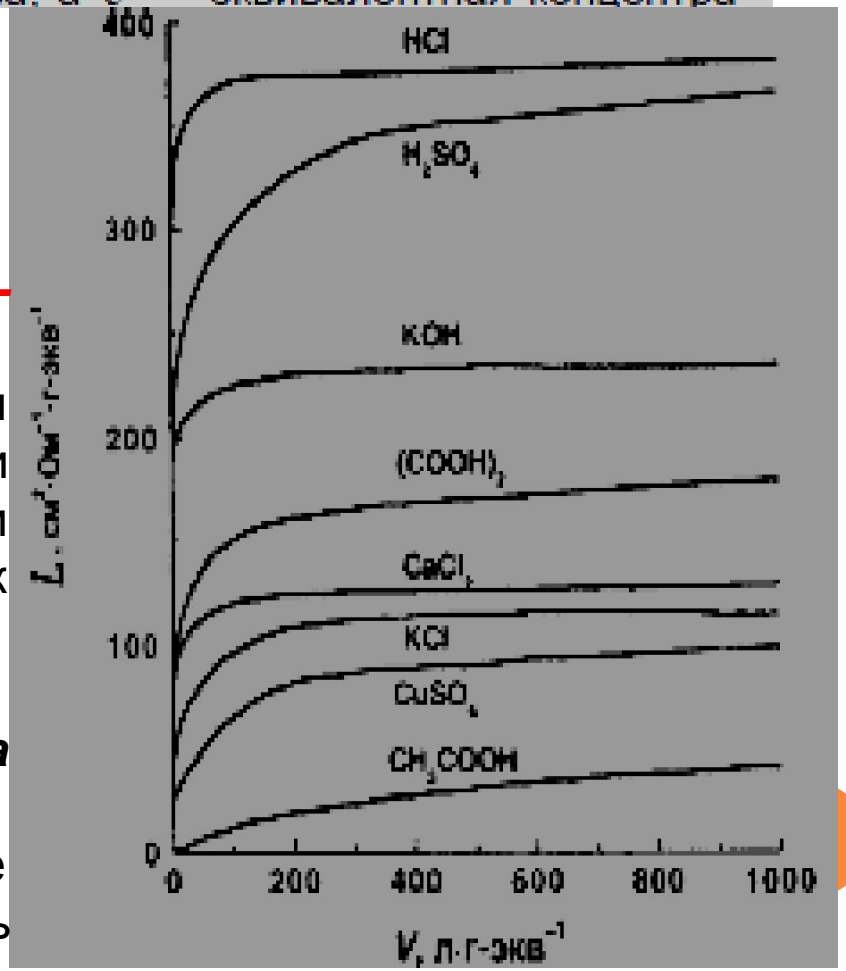
Однако при дальнейшем увеличении концентрации сильных электролитов межионное взаимодействие возрастает настолько сильно, что это приводит к снижению скорости движения ионов и уменьшению удельной электропроводности раствора.

В растворах слабых электролитов скорость движения ионов мало зависит от концентрации, однако с увеличением концентрации раствора уменьшается степень диссоциации, что также приводит к уменьшению удельной электропроводности.

Эквивалентной электропроводностью L называется электропроводность такого объема раствора, в котором содержится 1 г-экв растворенного вещества; при условии, что электроды находятся на расстоянии 1 см друг от друга, она выражается в См·см^2/г-экв. В этом случае

$$L = æV = æ/c$$

где $V = 1/c$ — разведение (или разбавление) раствора, т.е. объем, в котором содержится 1 г-экв растворенного вещества, а c — эквивалентная концентрация (нормальность) раствора. В системе СИ эквивалентная электропроводность выражается в См · м^2/кг-экв.



Эквивалентная электропроводность L растворов электролитов возрастает с ростом разбавления раствора и при бесконечном разбавлении асимптотически приближается к предельному значению L_0, которое называется ***эквивалентной электропроводностью раствора при бесконечном разведении***. Для ***слабых*** электролитов предельное значение L_0 экспериментально достичь не удается.

Удельная электрическая проводимость раствора сильного электролита $æ = \Lambda c_M$ (или $æ = \Lambda_\infty c f_\Lambda$) сначала растет с ростом концентрации c (в разбавленных растворах $f_\Lambda \approx f_{\Lambda\infty} = 1$). Но в более концентрированных растворах f_Λ начинает уменьшатся быстрее, чем растет c и кривая зависимости $æ(c)$ проходит через максимум.

Торможение ионов вызывается двумя эффектами:

1) *Электрофоретический эффект* заключается во встречном движении гидратированых анионов и катионов (движение во встречном потоке) и сила трения такого движения возрастает с концентрацией.
2) *Релаксационный эффект* связан с существованием ионной атмосферы вокруг иона. При движении под действием внешнего поля ион выходит из центра ионной атмосферы, сила кулоновского притяжения к которой направлена против движения, и необходимо время, чтобы ионное окружение срелаксировало при новом положении данного иона (ионная атмосфера воссоздалась). Образование и разрушение ионной атмосферы происходит с большой, но конечной скоростью, характеристикой которой служит время релаксации.

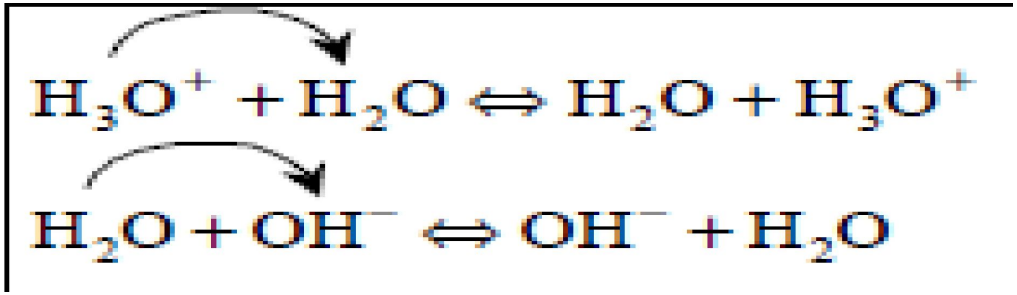
В растворе электролита ионы движутся беспорядочно. При наложении на раствор электрического поля беспорядочное движение ионов в основном сохраняется, но одно из направлений становится преимущественным. Направленность движения ионов можно создать при помощи электродов, опущенных в раствор. Чем выше градиент потенциала, т.е. чем больше падение напряжения на 1м раствора электролита вдоль направления электрического поля, тем выше скорость движения иона в электрическом поле.

Абсолютные скорости ионов в водных предельно разбавленных растворах имеют характерные значения $4–8 \cdot 10^{-8}$ м^2/(В$\cdot$с), кроме ионов гидроксония H_3O^+ и гидроксила OH^-, скорости движения которых значительно выше

$$(u_{H_3O^+} = 36{,}3 \cdot 10^{-8}, \quad u_{OH^-} = 20{,}5 \cdot 10^{-8} \ \text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})).$$

Перемещение ионов H_3O^+ и OH^- происходит по так называемому ***эстафетному механизму*** передачи протона вдоль цепочки молекул воды.

Таким способом осуществляется "фиктивное" движение ионов путем обмена протонами H^+ (без перемещения кислорода вдоль цепочки). Причем эти процессы происходят с такой быстротой, что средняя продолжительность существования иона H_3O^+ равна 10–11 с.



Величину, при помощи которой можно выразить долю электричества, переносимого ионами данного вида называют *числом переноса* и обозначают t_+ для катионов и t_- для анионов.

Число переноса иона — это доля электричества перенесенная ионами данного вида

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-}, \qquad t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-}$$

где

$$Q_i = z_i F c_i u_i S \tau$$ —

— количество электричества, перенесенное ионами i-го вида с зарядом z_i и абсолютной скоростью u_i через сечение площадью S за время τ; c_i — концентрация, F — число Фарадея.

Между числами переноса и подвижностями ионов в *сильных* электролитах существует зависимость.

Поскольку $\lambda_+ = Fu_+$ и $\lambda_- = Fu_-$, то

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_-} = \frac{u_+}{u_-} = \frac{t_+}{t_-}$$

или

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{t_+}{t_+ + t_-} \quad \text{и} \quad \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{t_-}{t_+ + t_-}$$

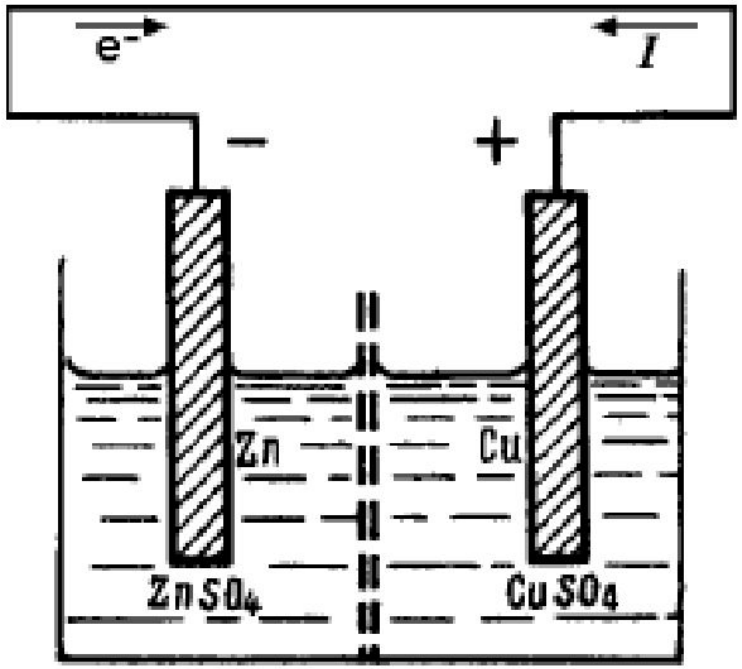
С учетом $\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$ и $t_+ + t_- = 1$

$$\lambda_+ = \Lambda t_+ \quad \text{и} \quad \lambda_- = \Lambda t_-$$

С ростом температуры абсолютные скорости ионов и подвижности ионов увеличиваются, но не в одинаковой мере. Поэтому числа переноса с изменением температуры также меняются

При схематической записи электрохимических систем используют следующие обозначения:

1. ***граница между электродом и раствором*** обозначается вертикальной сплошной чертой "|"
2. ***граница между электролитами*** обозначается вертикальной пунктирной чертой ":"
3. если на границе между электролитами находится ***солевой мостик***, с помощью которого ***устранен*** так называемый ***диффузионный потенциал***, то границу между электролитами обозначают двумя вертикальными линиями "‖"



Элемент Даниэля–Якоби состоит из цинкового и медного электродов, опущенных соответственно в растворы сульфатов цинка и меди, разделенных пористой диафрагмой во избежание их перемешивания.

Правило записи схем электрохимических элементов.

ЭДС электрохимического элемента считается ***положительной****, если электрохимическая цепь записана так, что* ***катионы*** *при работе элемента проходят в растворе* ***от левого электрода к правому*** *и в том же направлении движутся электроны во внешней цепи.*

Схема элемента Даниэля–Якоби

$$(-)\mathrm{Zn}|\mathrm{ZnSO_4}(aq)\|\mathrm{CuSO_4}(aq)|\mathrm{Cu}(+)$$

Электродвижущей силой (ЭДС) ***элемента*** E называется разность потенциалов между полюсами ***обратимого*** электрохимического элемента.

Следовательно, согласно второму началу термодинамики для термодинамически обратимого процесса происходящего при постоянном давлении и температуре уменьшение энергии Гиббса равно

$$-\Delta G = W'_{\max} = zFE$$

Откуда

$$E = \frac{RT}{zF}\left(\ln K_a - \ln\frac{a_L^l a_E^e}{a_A^a a_B^b}\right)$$

Стандартной ЭДС E^0 называют ЭДС элемента, относящуюся к стандартным условиям, когда $a_A = a_B = a_L = a_E = 1$. В этом случае

$$E^0 = \frac{RT}{zF}\ln K_a = \frac{b_0}{z}\ln K_a$$

где

$$b_0 = \frac{RT}{F} = 8{,}61\cdot 10^{-4}\cdot T$$

при T =298 К b_0=0,0258 В.

Таким образом, получаем *уравнение Нернста*

$$E = E^0 - \frac{b_0}{z}\ln\frac{a_L^l a_E^e}{a_A^a a_B^b} = E^0 - \frac{b_0}{z}\ln\prod_i (a_i)^{\nu_i}$$

При самопроизвольном необратимом процессе $\Delta G < 0$, поэтому максимальная полезная электрическая работа $W'_{max} = -\Delta G = -\Delta H + T\Delta S > 0$ — положительна.

1) Если $\frac{dE}{dT} < 0$, то электрическая работа $W'_{max} = -\Delta H + TzF\frac{dE}{dT}$ *меньше теплового эффекта* реакции ΔH. Гальванический элемент при изотермических условиях отдает теплоту в окружающую среду или нагревается в адиабатических условиях.

2) Если $\frac{dE}{dT} > 0$, то электрическая работа больше *теплового эффекта реакции*, недостаток энергии система берет из окружающей среды или охлаждается в адиабатических условиях.

Чем выше химический потенциал μ_i i -го сорта частиц в данной фазе, тем сильнее тенденция к выходу этих частиц из данной фазы. Если через границу раздела фаз переносятся заряженные частицы, то кроме работы на преодоление сил химического взаимодействия необходимо произвести дополнительную работу против электрических сил.

Состояние заряженной частицы внутри фазы характеризуется ***электрохимическим потенциалом*** $\overline{\mu}_i$:

$$\overline{\mu}_i = \mu_i + zFg$$

где g — ***внутренний потенциал*** — разность потенциалов между точкой внутри фазы и бесконечно удаленной точкой в вакууме — равный работе по перенесению элементарного заряда из бесконечности в вакууме внутрь фазы.

Гальвани-потенциалом называется разность внутренних потенциалов $g^2 - g^1$ соседних фаз.

Поскольку гальвани-потенциалы невозможно экспериментально измерить (любое подключение измерительных приборов добавляет в систему дополнительные контакты, на которых возникнут дополнительные скачки потенциалов) а, с другой стороны, ЭДС всей электрохимической цепи может быть легко измерена, то электродный потенциал измеряют относительно потенциала некоего эталонного электрода M_0, составляя элемент из M_0 и исследуемого электрода.

В настоящее время в качестве эталонного электрода используют стандартный водородный электрод (платиновая нить, погруженная в электролит, вдоль которой пропускается газообразный водород, $H^+|H_2,Pt$) с активностью водородных ионов в растворе равной единице и давлением водорода равном 1 атм. Его потенциал при любой температуре условно принят равным нулю.

Рассмотрим простейшую ситуацию: условие равновесия между металлом и его ионами в растворе:

$M^{z+} + ze^- \Leftrightarrow M$ или в общем виде: $O + ze^- \Leftrightarrow R$

восстановленная форма вещества.

Условие равновесия заряженной частицы (в данном случае — иона металла) в двух фазах служит равенство электрохимических потенциалов этой частицы в этих фазах.

$$\Pi_O = \Pi_R \quad \text{или} \quad \mu_O + zFg_O = \mu_R + zFg_R, \quad \text{или} \quad \mu_O - \mu_R = zF\psi$$

$\psi = g_O - g_R$ — ***равновесный электродный потенциал,*** равный разности потенциалов между точками внутри металла и раствора (гальвани-потенциал), μ_O и μ_R — химические потенциалы окисленной формы вещества в растворе и восстановленной формы вещества в металле.

Равновесный электродный потенциал зависит от активности реагентов участвующих в реакции, поскольку химические потенциалы частиц O и R выражаются через активность следующим образом:

$$\mu_O = \mu_O^0 + RT\ln a_O \quad \text{и} \quad \mu_R = \mu_R^0 + RT\ln a_R$$

где μ_O^0 и μ_R^0 — ***стандартные химические потенциалы***, a_O и a_R — ***активности*** окисленной формы вещества (ионов металла) в растворе и восстановленной формы вещества (атомов металла) в металле.

Подставляя $\mu_O = \mu_O^0 + RT\ln a_O$ и $\mu_R = \mu_R^0 + RT\ln a_R$ в $\mu_O - \mu_R = zF\psi$, получаем

$$\psi = \frac{\mu_O^0 - \mu_R^0}{zF} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_O}{a_R} = \psi_0 + \frac{b_0}{z}\ln\frac{a_O}{a_R}$$

где

$$\psi_0 = \frac{\mu_O^0 - \mu_R^0}{zF}$$

— ***стандартный электродный потенциал*** — потенциал при активности реагентов равной единице; $b_0 = \frac{RT}{F}$.

Для определения условного равновесного электродного потенциала по водородной шкале ***составляют элемент*** из этого электрода и стандартного водородного электрода.

При этом:

(1) Стандартный водородный электрод располагают ***слева***.

Например, для определения потенциала цинкового электрода составляют электрохимическую цепь

$$Pt,H_2\left|H^+\right\|Zn^{2+}\left|Zn\right.$$

(2) Электродная реакция записывается как реакция восстановления, т.е. присоединения электронов: в данном примере на водородном (левом) электроде $H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2$, на цинковом (правом) электроде $\frac{1}{2}Zn^{2+} + e^- = \frac{1}{2}Zn$. Общая реакция записывается как ***разность*** между реакциями на правом и левом элементах

$$H_2 + Zn^{2+} = 2H^+ + Zn$$

(3) Стандартный электродный потенциал считается ***положительным***, если электрод заряжен более положительно, чем стандартный водородный электрод. В этом случае электрический ток будет течь внутри элемента ***слева направо*** и ***ЭДС*** элемента будет ***положительной***.

Стандартный электродный потенциал считается ***отрицательным***, если электрод заряжен более отрицательно, чем стандартный водородный электрод. В этом случае электрический ток будет течь внутри элемента ***справа налево*** и ***ЭДС*** элемента будет ***отрицательной***.

В рассматриваемом примере $H_2 + Zn^{2+} = 2H^+ + Zn$ ток в элементе будет течь ***от цинкового электрода к водородному*** (справа налево) и ЭДС элемента так же, как и равный ей потенциал цинка, будет иметь отрицательный знак.

Стандартные электродные потенциалы, определенные по водородной шкале при 25 С (298 К) обычно располагают в ряд. Например

Электрод	$Li^+\|Li$	$Zn^{2+}\|Zn$	$H^+\|H_2.Pt$	$Cu^{2+}\|Cu$	$F^+\|F_2.Pt$
E^0, В	–3,04	–0,763	0,00	+0,337	+2,87

В электрохимическом элементе на электроде с потенциалом, расположенным правее в электрохимическом ряду, будет протекать реакция восстановления, на другом электроде будет происходить процесс окисления.

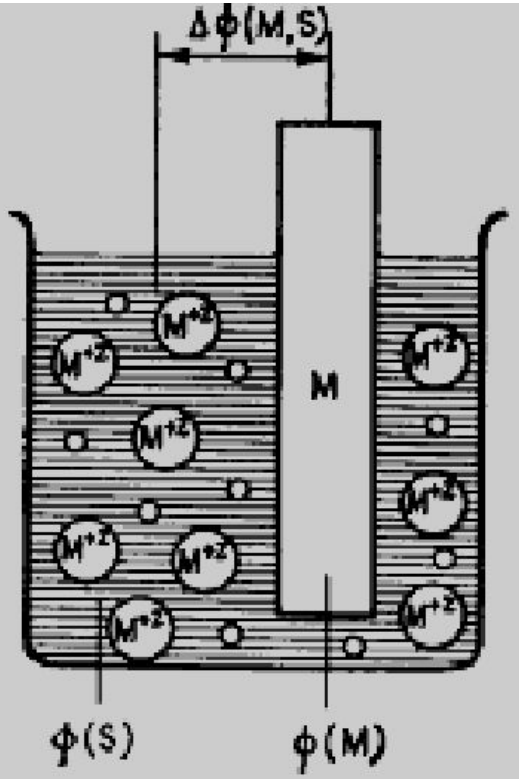
Используя ряд стандартных электродных потенциалов можно вычислить стандартную ЭДС электрохимического элемента.

Стандартная ЭДС элемента равна стандартному электродному потенциалу правого электрода минус стандартный электродный потенциал левого электрода. Например для элемента $(-)Zn\left|Zn^{2+}\right\|Cu^{2+}\left|Cu(+)\right.$ Даниэля–Якоби стандартная ЭДС равна E^0=0,337–(–0,763)=1,100 В.

ЭЛЕКТРОДЫ ПЕРВОГО РОДА

ЭЛЕКТРОДЫ ПЕРВОГО РОДА.

Электродом первого рода называется металл или неметалл, погруженный в раствор, содержащий его ионы.



Для металлических электродов $M^{z+}|M$, обратимых относительно катионов (например $Cu^{2+}|Cu$) уравнение электродной реакции $M^{z+} + ze^- \Leftrightarrow M$ и электродный потенциал (с учетом того, что активность данного вещества постоянна и равна единице)

$$E_{M^{z+}|M} = E^0_{M^{z+}|M} + \frac{b_0}{z}\ln a_+$$

где a_+ — активность ионов металла в растворе.

Для неметаллических электродов $A^{z-}|A$, обратимых относительно анионов (например $Se^{2-}|Se$) уравнение электродной реакции $A + ze^- \Leftrightarrow A^{z-}$ и электродный потенциал

$$E_{A^{z-}|A} = E^0_{A^{z-}|A} - \frac{b_0}{z}\ln a_-$$

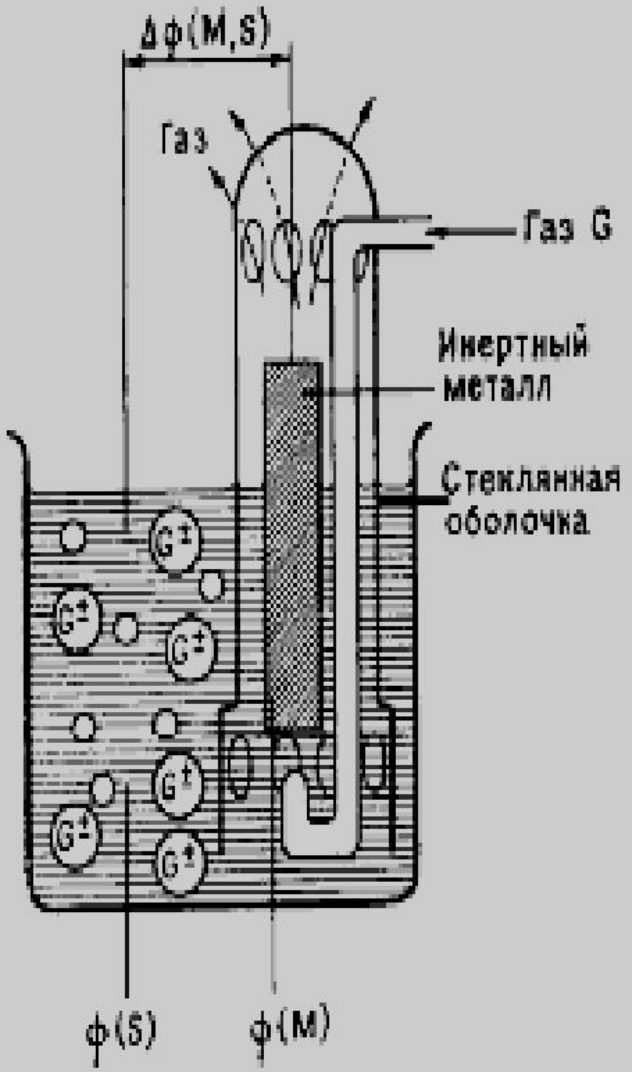
где a_- — активность анионов в растворе.

ГАЗОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Газовый электрод состоит из инертного металла, контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Обычно в качестве инертного металла используют платину, электролитически покрытую платиновой чернью — осадком, обеспечивающим большую истинную поверхность электрода. Это способствует накоплению значительного количества газа за счет его адсорбции платиной и установлению равновесия между газом и его ионами в растворе.

Газовые электроды иногда относят к электродам первого рода.

Примерами газовых электродов могут служить водородный, кислородный и хлорный электроды.



АМАЛЬГАМНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Амальгамные электроды состоят из амальгамы металла M,Hg, находящейся в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла.

Схема: $M^{z+}|M,Hg$

Электродная реакция: $M^{z+} + ze^- \Leftrightarrow M(Hg)$

Электродный потенциал:

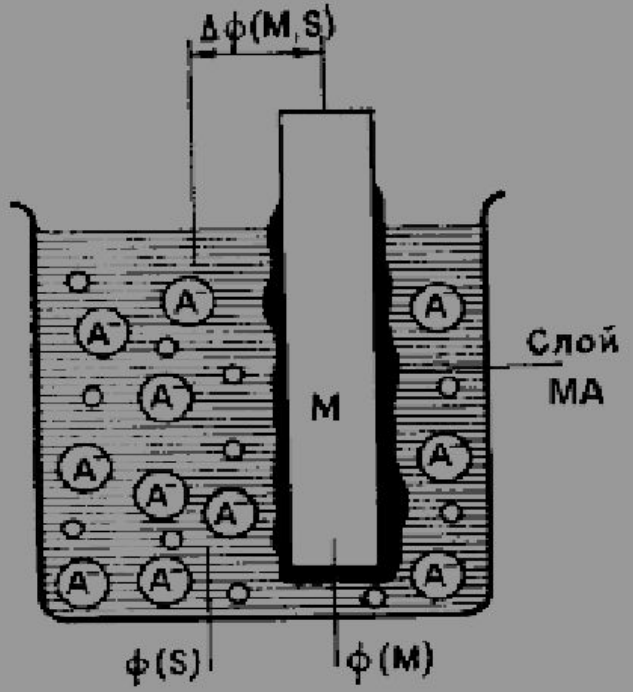
$$E_{M^{z+}|M,Hg} = E^0_{M^{z+}|M,Hg} + \frac{b_0}{z}\ln\frac{a_+}{a_M}$$

где a_+ и a_M — активности ионов металла в растворе и в амальгаме.

ЭЛЕКТРОДЫ ВТОРОГО РОДА

ЭЛЕКТРОДЫ ВТОРОГО РОДА.

Электродом второго рода называют систему, в которой металл покрыт слоем его труднорастворимого (нерастворимого) соединения (соли, оксида или гидрооксида), а в растворе находятся анионы, одноименные с анионами, содержащимися в этом труднорастворимом соединении.



Электрод второго рода записывается в виде схемы $A^{z-}|MA,M$

Электрохимическому процессу $M^{z+} + ze^- \Leftrightarrow M$ сопутствует химическая реакция, приводящая к осаждению или растворению MA: $MA \Leftrightarrow M^{z+} + A^{z-}$. Суммарная электродная реакция: $MA + ze^- \Leftrightarrow M + A^{z-}$. Считая активности $a_{MA} = a_M = 1$, потенциал электрода второго рода

$$E_{A^{z-}|MA,M} = E^0_{A^{z-}|MA,M} - \frac{b_0}{z} \ln a_-$$

где a_- — активность анионов в растворе.

Электроды второго рода широко применяются в электрохимических измерениях в качестве электродов сравнения, так как их потенциал ***устойчив во времени и хорошо воспроизводится***.

Примеры электродов второго рода — каломельный и хлорсеребряный электроды.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Окислительно-восстановительный электрод (***редокси-электрод***) состоит из инертного металла, погруженного в раствор, содержащий вещества с различной степенью окисления Red и Ox. Металл в этих системах обменивается электронами с участниками окислительно-восстановительной реакции и принимает определенный потенциал при установлении равновесного состояния.

Различают простые и сложные окислительно-восстановительные электроды.

В простых редокси-электродах $Ox, Red|Pt$ электродная реакция состоит в изменении заряда ионов: $Ox + ze^- \Leftrightarrow Red$.

В сложных редокси-электродах в электродных реакциях участвуют ионы H^+ и молекулы воды.

$Mn^{+\cdot}$

Таким образом, потенциал сложного окислительно-восстановительного электрода зависит от концентрации ионов H^+ в растворе, и такой электрод может быть использован для определения pH раствора.

ХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПИ

В зависимости от природы и свойств электродов из которых составлена электрохимическая система, различают химические и концентрационные цепи.

В ***химических цепях*** электроды отличаются друг от друга химическими свойствами. Источником электрической энергии служит химическая реакция.

В ***концентрационных цепях*** электроды одинаковы по своей природе, но различаются активностями участвующих в электродных реакциях веществ. Электрическая энергия образуется за счет выравнивания концентраций веществ в элементе.

Потенциометрия

1. Определение стандартных термодинамических функций.

Определяют ЭДС электрохимической цепи при различных температурах и определяют стандартные изменения энергии Гиббса ΔG^0, энтропии ΔS^0 и энтальпии ΔH^0 по формулам $\Delta G^0 = -zFE^0$, $\Delta S^0 = zF\frac{dE^0}{dT}$, $\Delta H^0 = -zF\left(E^0 - T\frac{dE^0}{dT}\right)$, где $E^0 = E_+^0 - E_-^0$ — стандартная ЭДС, $\frac{dE^0}{dT}$ — температурный коэффициент стандартной ЭДС.

2. Определение констант равновесия электрохимических реакций.

Например, реакция восстановления трехвалентного железа двухвалентным оловом $2FeCl_3 + SnCl_2 \Leftrightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$ можно записать

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \Leftrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Константа равновесия этой реакции

$$K_a = \frac{a^2_{Fe^{2+}} a^1_{Sn^{4+}}}{a^2_{Fe^{3+}} a^1_{Sn^{2+}}}$$

Эта же реакция будет протекать в электрохимическом элементе

$$(-)Pt\left|Sn^{4+}, Sn^{2+}\right\|Fe^{3+}, Fe^{2+}\left|Pt(+)\right.$$

для которого $E^0 = \frac{b_0}{z} \ln K_a$, откуда $\ln K_a = \frac{z}{b_0} E^0$.

3. Определение произведения растворимости малорастворимой соли.

Произведение растворимости c_+c_- это произведение концентраций катионов и анионов. Для насыщенных растворов труднорастворимых солей (очень низкая концентрация) произведение растворимости и совпадает с произведением активности $c_+c_- = a_+a_-$. Можно показать, что для данных систем $a_+a_- = \frac{1}{K_a}$ и произведение растворимости может быть определено по известному значению константы K_a.

4. Определение pH растворов.

Кислотность раствора определяют, измеряя ЭДС электрохимической цепи, составленной из индикаторного электрода, потенциал которого зависит от pH раствора, и электрода сравнения. В качестве индикаторных используют водородный, хингидронный и стеклянный электроды.