ФИЗИКА ДЛЯ ХИМИКОВ

ДЕНЬ ЧЕТВЕРТЫЙ - ЭЛЕКТРИЧЕСТВО

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

- Химические источники тока
- Электролизеры
- Проводимость растворов электролитов
- Электрофорез, электроосмос
- Влияние на кинетику

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

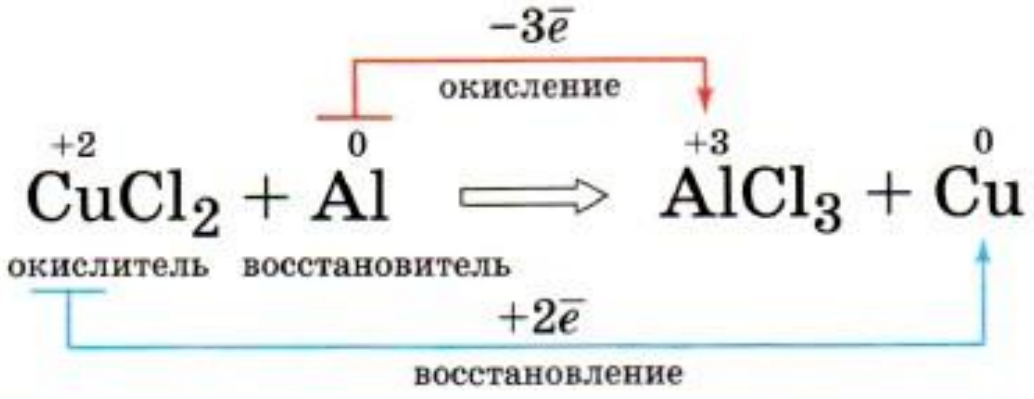
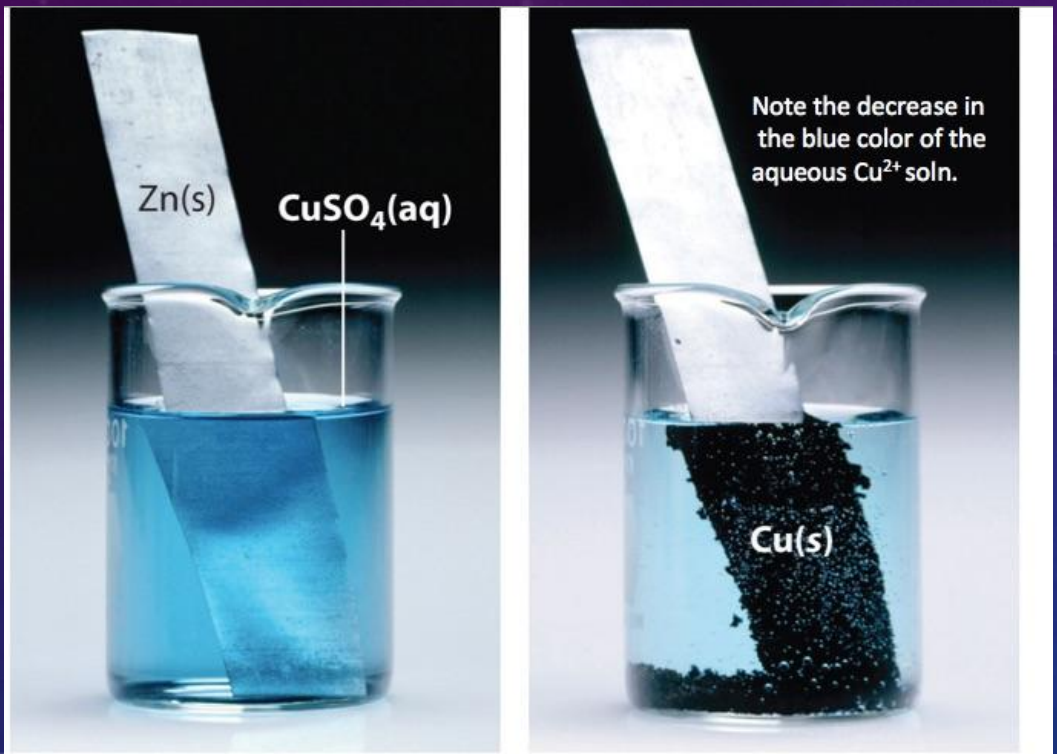


Рис. 146. Схема окислительно-восстановительной реакции

Выделяется или поглощается энергия в виде тепла

НАПРИМЕР, ЦИНКОВАЯ ПЛАСТИНКА



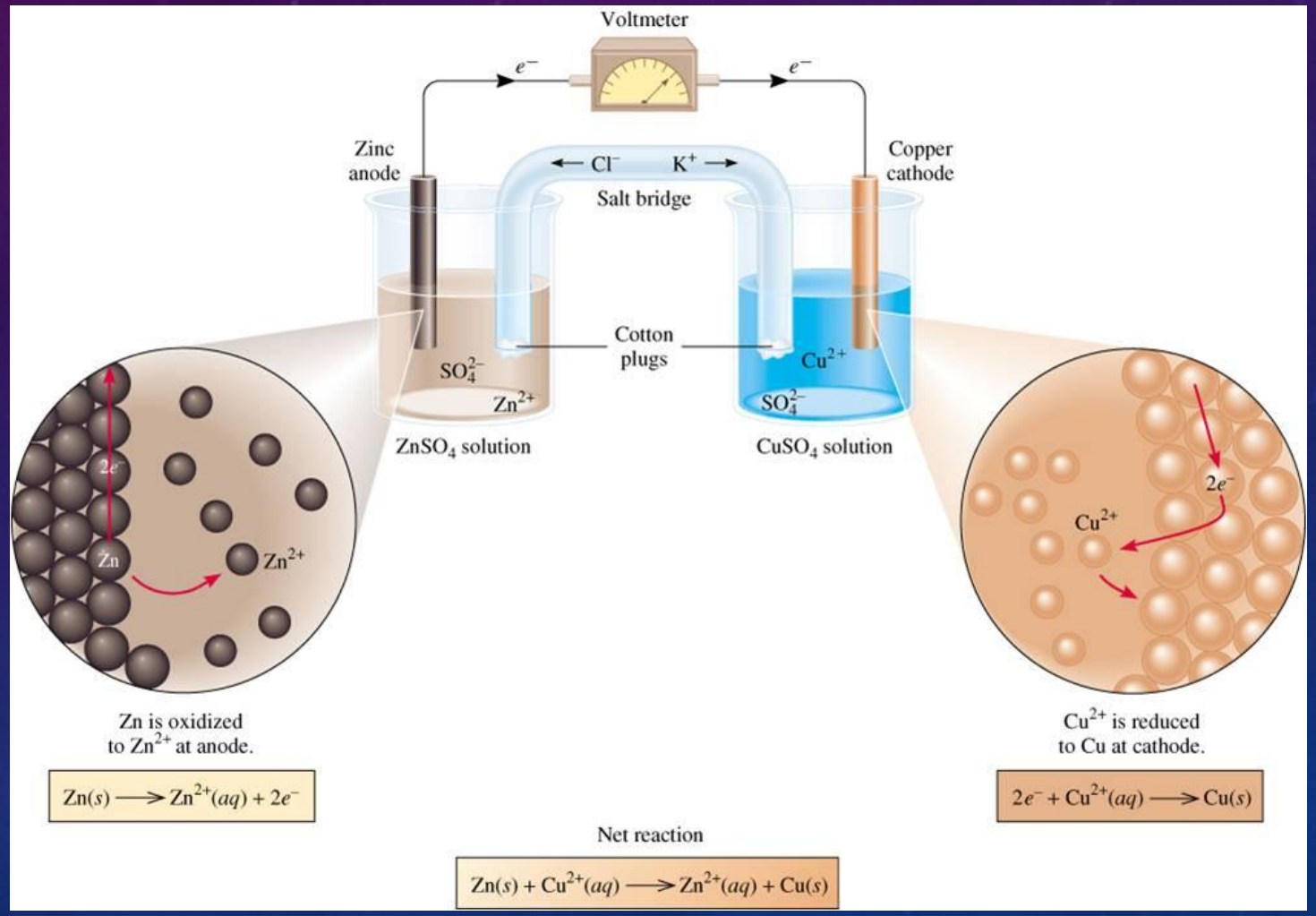
$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

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

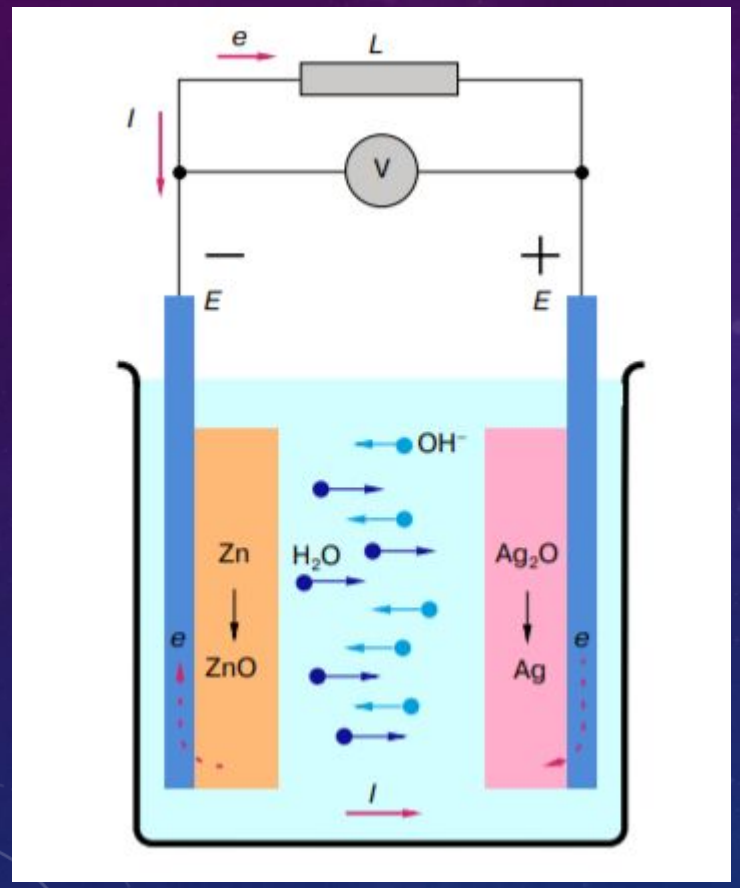
$$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$$

Это можно юзать!

КАК РАЗДЕЛИТЬ?



ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА



Электролит – раствор щелочи

$Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2e$

$Ag_2O + H_2O + 2e \rightarrow 2Ag + 2Ag^+ + 2OH^-$

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Необратимые

Аккумуляторы

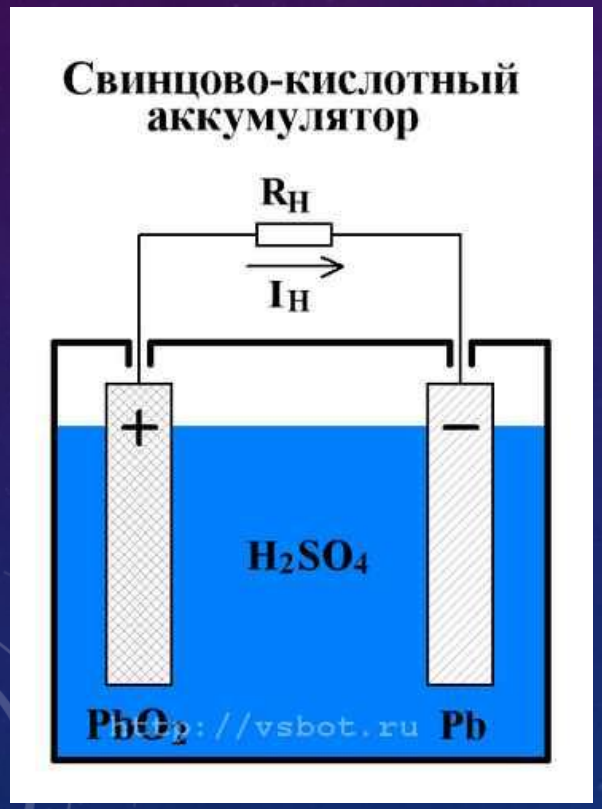
ПРИМЕР АККУМУЛЯТОРА – СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫЙ

Катод:

$$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ \leftrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$

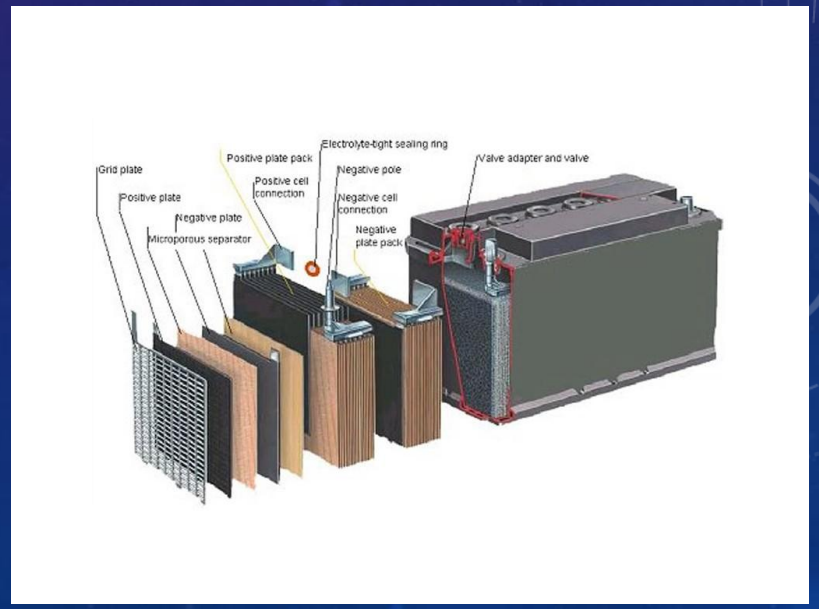
Анод:

$$Pb + SO_4^{2-} \leftrightarrow PbSO_4$$



Разряд – в прямом направлении, заряд – в обратном

Сложности:
1) Расходование кислоты => гидролиз воды => взрыв
2) Коррозия пластин
3) Другие побочные реакции, в частности образование $PbSO_3$



ЗАДАНИЕ, ВСЕ КАК ВЫ ЛЮБИТЕ

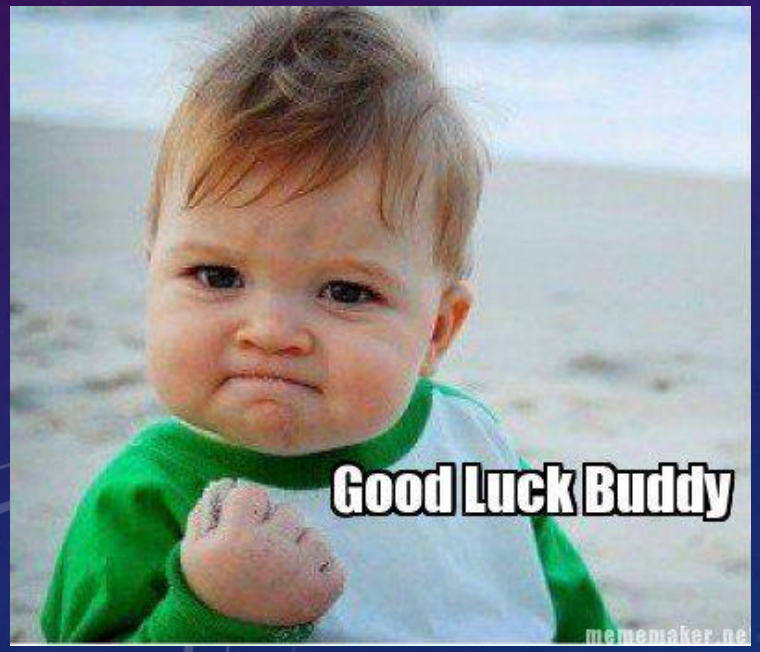
Катод:

$$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ \leftrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$

Анод:

$$Pb + SO_4^{2-} \leftrightarrow PbSO_4$$

Покажите, что при разряде протекают прямые реакции, а при заряде – обратные.



Вещество		
$PbO_{2(к)}$	-276,6	71,9
$Pb_{(к)}$	0	64,8
$PbSO_{4(к)}$	-920,48	148,57
$H_2SO_{4(р\text{-}р,\ беск.\ H2O)}$	-911,0	18
$H_2O_{(ж)}$	-285,83	70,08

ЭЛЕКТРОЛИЗ

$2H_2O = 2H_2 + O_2$

$\Delta_r H^0 = 285{,}83$ кДж/моль

$\Delta_r S^0 = 265.48$ Дж/моль*К

Как заставить?

$$\Delta_r G^0 = 285{,}83 * 1000 - 265{,}48 * 300 = 205{,}656 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} > 0$$

ПРИМЕНЕНИЯ

1) Получение металлов и других веществ – хлора, гидроксида натрия, водорода и т. д.

2) Покрытия

3) Кулонометрия

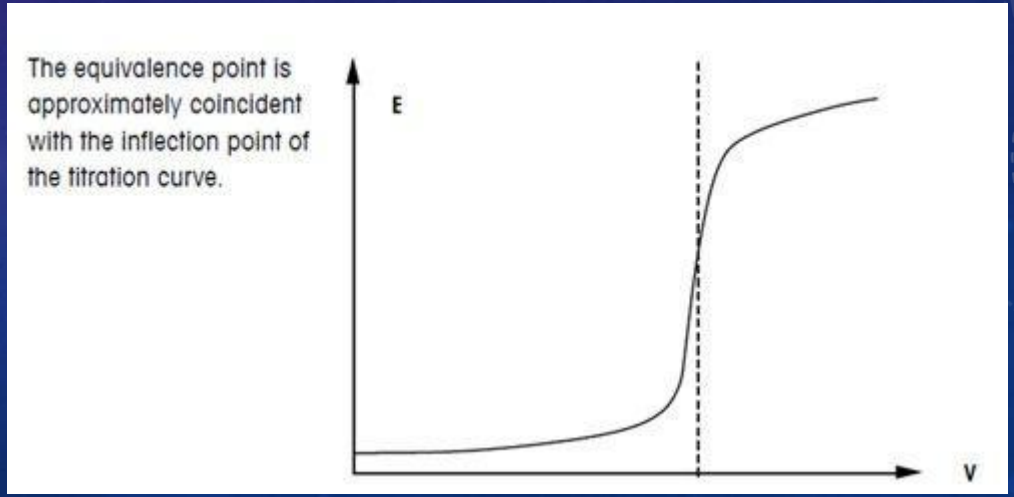
4) Другое

ЗАКОН ФАРАДЕЯ И КУЛОНОМЕТРИЯ

Закон Фарадея: $m = (Q/F)(M/z)$ => можно измерить массу выделившегося на электроде вещества.

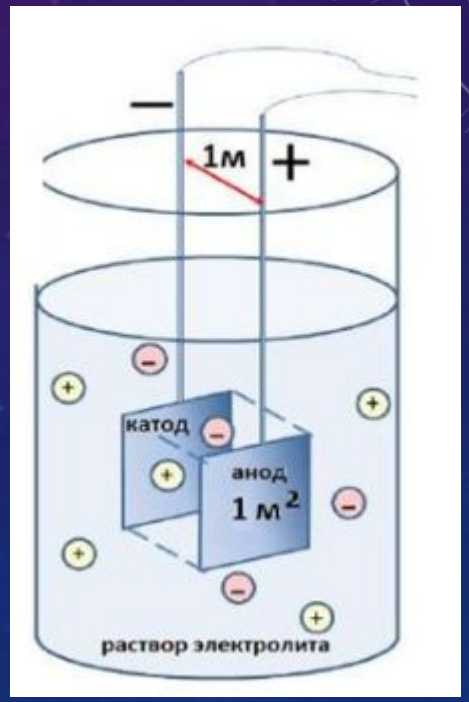
1) Прямая кулонометрия – тупо измеряем количество электричества и считаем массу.
2) Непрямая кулонометрия – кулонометрическое титрование.

Например: $Ag = Ag^{+} + e$; $Ag^{+} + Cl^{-} = AgCl$.



ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ УДЕЛЬНАЯ И МОЛЯРНАЯ

В растворах электролитов есть заряженные частицы, значит эти растворы могут проводить ток.



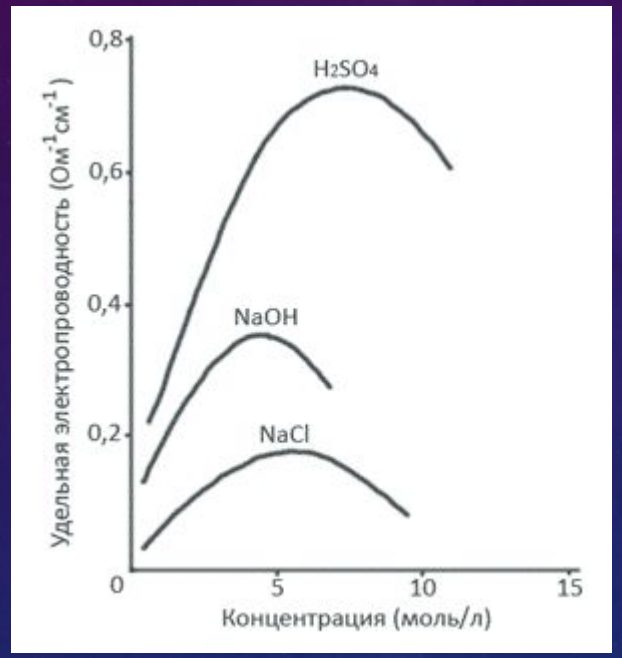
Удельная проводимость:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = f(C, T, M, R \dots)$$

Молярная:

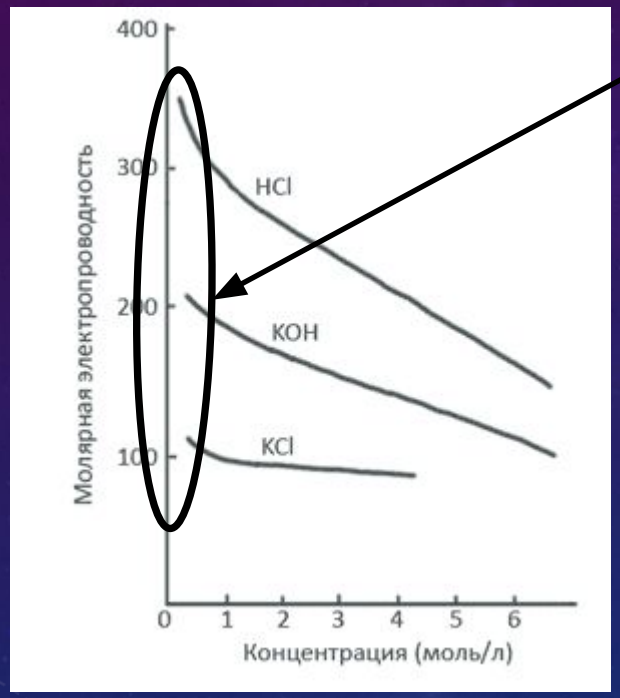
$$\lambda = \frac{\kappa}{C}$$

ЗАВИСИМОСТЬ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ



Рост – увеличение концентрации ионов. Падение – образование агрегатов, торможение противоположно направленными ионами и т. д.

МОЛЯРНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПРИ БЕСКОНЕЧНОМ РАЗВЕДЕНИИ



Она вот тут

Степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_{diss}}{C_0}$$

Уравнение Аррениуса

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$$

ПОМНИТЕ? БУМАГА ВСЕ СТЕРПИТ

$$AB = A^{+} + B^{-}$$

После диссоциации: $C_{AB} = C_{AB,0}(1-\alpha)$, $C_{A+} = C_{B-} = C_{AB,0}\,\alpha$

$$K = \frac{{C_{AB,0}}^{2}\alpha^{2}}{C_{AB,0}(1-\alpha)} = \frac{C_{AB,0}\alpha^{2}}{(1-\alpha)} \xrightarrow{\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}}$$

Можно рассчитать либо K, либо лямбду, либо альфу, вообще что угодно

ЕЩЕ ЗАДАНИЕ! КЛАССНО, ПРАВДА?

Раствор какой соли проводит ток лучше? (концентрация 0,001 моль/л)

Соль		Константа диссоциации
$KClO_4$	140,8	1,4
$AgNO_3$	133,36	1,2

КОНДУКТОМЕТРИЯ

ВЛИЯНИЕ НА КИНЕТИКУ

Если в реакции участвуют ионы или диполи, то они взаимодействуют и электростатически тоже, т. е. по закону Кулона:

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2}$$

Вся соль вот тут

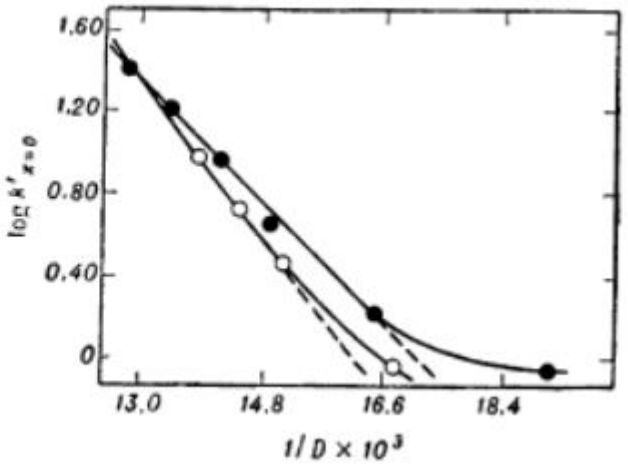


Рис. 1.1. Зависимость $\log k'_{x=0}$ от $1/D$ при 25° для реакции $(БФФ)^{2-} + OH^-$.
● H_2O—CH_3OH; ○ H_2O—C_2H_5OH