

Элементы электрохимии

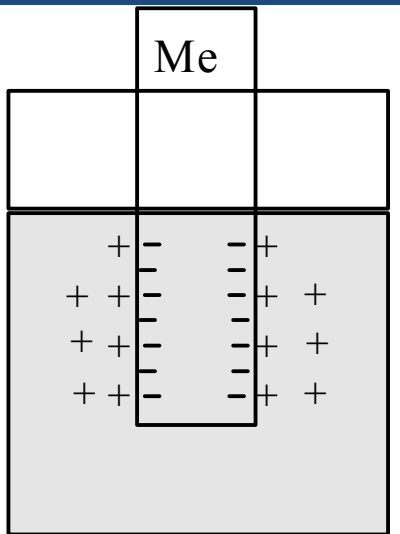
1. Теория возникновения
равновесных электродных и
окислительно-восстановительных
потенциалов.

2. Определение направления
окислительно-восстановительного
процесса.

Механизм возникновения электродного потенциала.

При погружении металлической пластинки в раствор собственной соли имеют место два основных процесса.

1. ионизация металла пластинки:



Ионизация происходит под действием полярных молекул растворителя (воды). Образующиеся при этом электроны концентрируются на пластинке, заряжая ее отрицательно, а образующиеся катионы металла переходят с пластинки в раствор и концентрируются возле пластинки

2. взаимодействие молекул растворителя с ионами металла, т.е. сольватация образующихся ионов:



Эти два основных процесса были положены в основу сольватационной теории возникновения электродного потенциала и впервые предложены Л.В.Писаржевским (1912-1914).

Спустя некоторое время между этими процессами устанавливается динамическое равновесие:

$$\text{Me} + m\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+} \times m\text{H}_2\text{O} + n\bar{e}$$

На границе металл-раствор возникает равновесный двойной электрический слой (ДЭС): на поверхности пластинки — отрицательный заряд, вблизи — положительные ионы Me^{n+} .

ДЭС обуславливает скачок потенциала, который называется **электродным потенциалом**.

В условиях равновесия электродной реакции — это **равновесный электродный потенциал**.

Условное обозначение системы металл-раствор **Me/Me^{n+}** , где вертикальной чертой отмечена граница раздела твердая фаза-раствор.

Система, в которой металл погружен в раствор собственной соли, называется **электродом** или **полуэлементом**.

Значение электродного потенциала зависит от природы металла, активности ионов этого металла в растворе и от температуры.

Значения электродных потенциалов
рассчитывают по уравнению Нернста:

$$j_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = j^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{Me}^{n+}}$$

$j^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – стандартный электродный потенциал,
измеренный при стандартных условиях
(298 К; $a_{\text{Me}^{n+}} = 1$ моль/л);

$R = 8,314$ Дж/моль·К, универсальная газовая постоянная;

T – температура по шкале Кельвина,

F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль,

n – число электронов, теряемых атомом металла при
образовании катиона.

При 25⁰ С $2,3 \cdot 8,314 \cdot 298/n \cdot 96500 = 0.059/n \cdot \lg$

$$j_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = j^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + 0,059/n \cdot \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

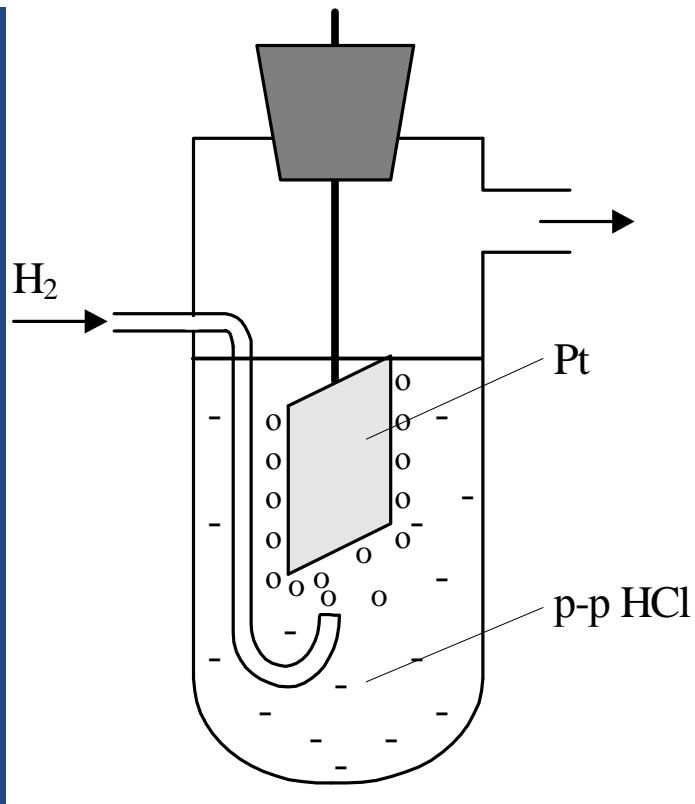
Стандартные электродные потенциалы

Стандартный водородный электрод

Абсолютное значение электродного потенциала в настоящее время измерить или рассчитать невозможно. Но можно определить значение электродного потенциала относительно какого-либо электрода, выбранного в качестве стандарта.

Согласно международному соглашению таким стандартом служит **стандартный водородный электрод (СВЭ)**, потенциал которого условно принят за нуль: $j^0 = 0,0\text{В}$.

СВЭ представляет собой платиновую пластинку, покрытую губчатой платиной и опущенную в раствор H_2SO_4 или HCl с $[\text{H}^+] = 1$ моль/л, через который все время пропускается газообразный H_2 под давлением 101,3 кПа при 298К. Платина в электродном процессе не участвует.



Роль Pt сводится к адсорбции на своей поверхности водорода и переносу электронов.

Условное обозначение СВЭ:



На поверхности платины протекает процесс:



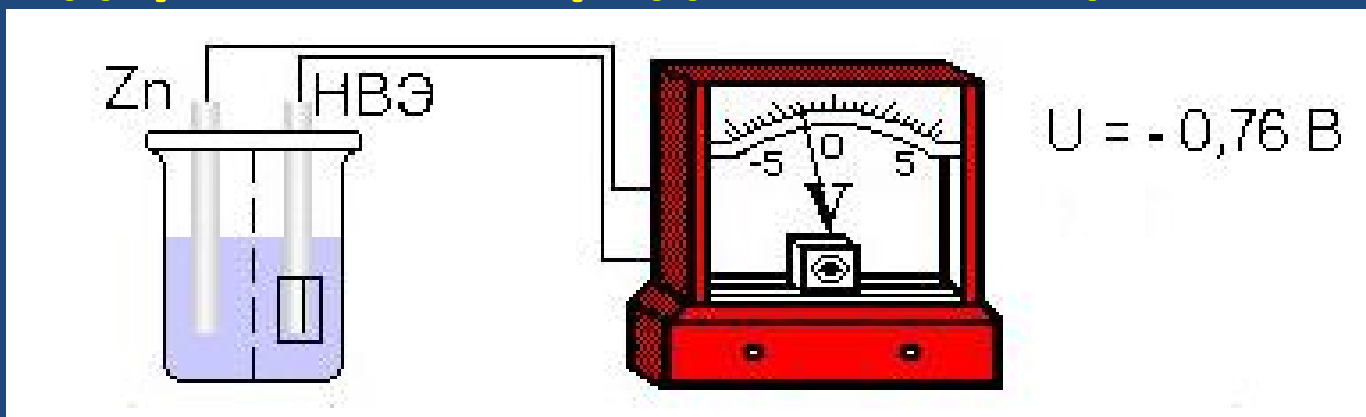
Если пластинку любого металла соединить со СВЭ:



получим значение разности потенциалов, т.е. стандартного электродного потенциала данного металла $j^0_{Me^{n+}/Me}$:

Располагая металлы в порядке увеличения стандартных электродных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжений металлов (РСЭП).

Ряд стандартных электродных потенциалов металлов



Li	Ba	Na	Zn	Fe	Pb	H_2	Cu	Ag	Au
-3,04	-2,90	-2,71	-0,76	-0,44	-0,13	0	+0,34	+0,80	+1,5
Li^+	Ba^{2+}	Na^+	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Pb^{2+}	2H^+	Cu^{2+}	Ag^+	Au^{3+}

$$j^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76\text{В}$$

Классификация электродов

По механизму возникновения электродного потенциала электроды делятся на **обратимые** и **необратимые**. Медики встречаются с обратимыми электродами. К обратимым электродам относятся электроды первого рода и электроды второго рода.

Электроды I рода: обратимы относительно только катиона или только аниона.

Пр.: металлические электроды, т.е. металл, погруженный в раствор, содержащий ионы этого металла.

Потенциал электрода рассчитывается по уравнению:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \cdot 2,3 \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

Электроды II рода: металл, покрытый слоем его малорастворимой соли и погруженный в раствор, содержащий анионы этой соли. Обратимы относительно катиона и аниона.

Пр.: каломельный электрод,
хлорсеребряный электрод.

Вычисляется потенциал такого электрода по формуле:

$$\varphi = \varphi^0 - 0,059/n \cdot \lg a_{an}^-$$

По своему назначению электроды делятся:
электроды сравнения, их потенциал – **постоянен**;
электроды определения (индикаторные), их потенциал зависит прямо или косвенно от концентрации определяемых ионов.

ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ:

Водородный.

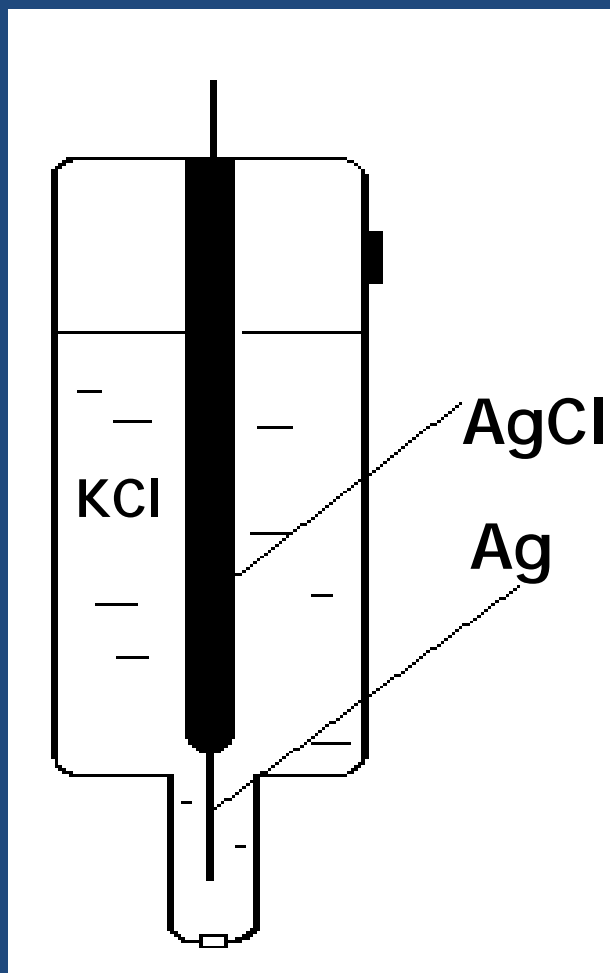
Каломельный.

Хлорсеребряный.

ЭЛЕКТРОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ (ИНДИКАТОРНЫЕ):

Ионселективные электроды, например,
стеклянный;
водородный.

Хлорсеребряный электрод



Серебряная проволока, припаянная к медной проволоке, и впаянная в стеклянную трубку. Поверхность Ag — проволоки покрыта AgCl и опущена в раствор KCl или в раствор HCl.

Схема:

Ag|AgCl, KCl или Ag|AgCl, HCl.

В системе имеются ионы Ag^+ и Cl^-



Хлорид калия снижает растворимость AgCl, и при данной T и $C(\text{KCl})$ активная концентрация ионов Ag^+ постоянна и связана через $K_s^0(\text{AgCl})$ с активной конц. Cl^- .

Электродная реакция: $\text{AgCl(т.)} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}^0(\text{т.}) + \text{Cl}^-$

Потенциал $\varphi_{\text{х.с.}}$ зависит от активности ионов Ag^+ и Cl^- ;
и его рассчитывают:

$$\varphi_{\text{х.с.}} = \varphi_{\text{х.с.}}^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{Cl}^-} \text{ или}$$

$$\varphi_{\text{х.с.}} = \varphi_{\text{х.с.}}^0 - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Т.о. значение $\varphi_{\text{х.с.}}$ const, но зависит от разных концентраций раствора КСl.

$$\varphi_{\text{х.с.}} = 0,29\text{В} \quad \text{при } C(\text{КСl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$\varphi_{\text{х.с.}} = 0,24\text{В} \quad \text{при } C(\text{КСl}) = 1,0 \text{ моль/дм}^3$$

$$\varphi_{\text{х.с.}} = 0,20\text{В} \quad \text{при насыщенном растворе КСl.}$$

Стеклянный электрод

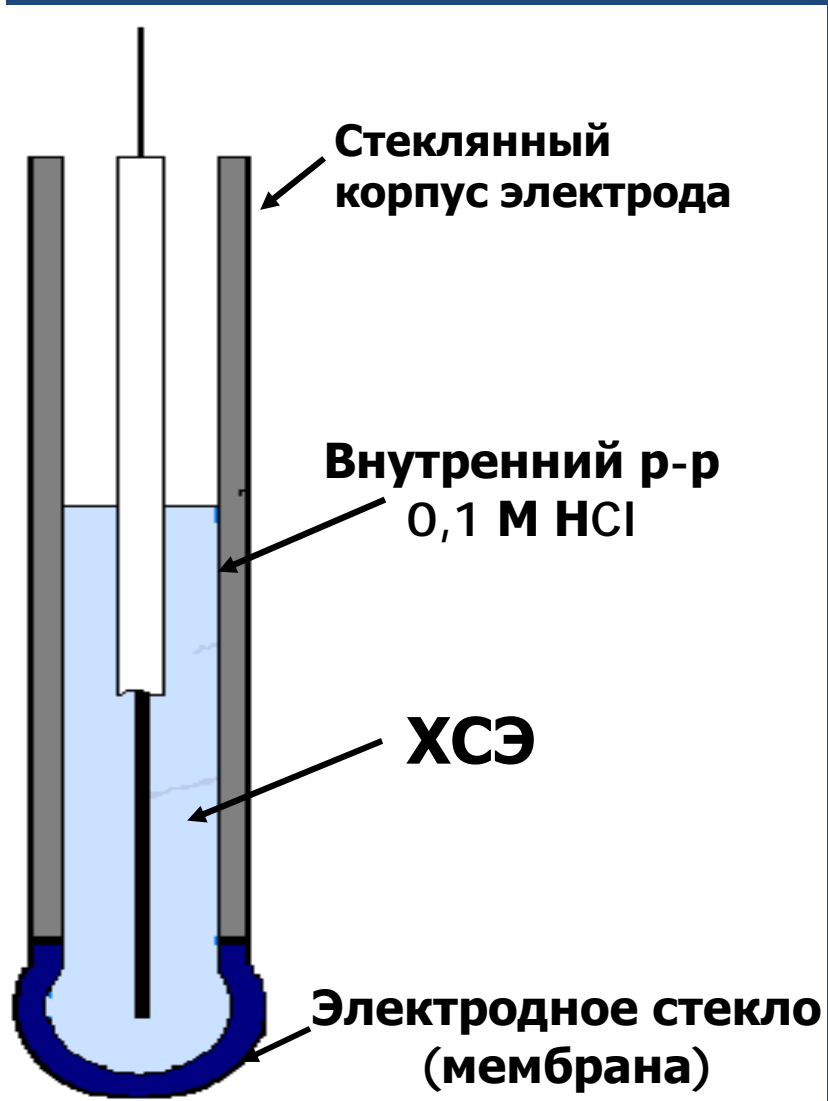


Схема:



$$j_1 \qquad \qquad \qquad j_2 \qquad \qquad j_3$$

$$j_{\text{стекл.}} = j_1 + j_2 + j_3$$

j_1 - потенциал внутреннего хлорсеребряного электрода (const)

j_2 - потенциал внутренней поверхности стеклянной мембраны (const)

j_3 - потенциал наружной поверхности стеклянной мембраны (переменная)

$$j_1 + j_2 = K$$

$$j_{\text{стекл.}} = K + 0,059 \cdot \lg a(\text{H}^+) \quad \text{или} \quad j_{\text{стекл.}} = K - 0,059$$

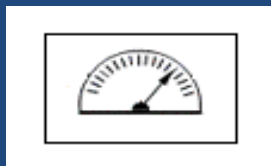
Стекланный электрод – ионселективный электрод, потенциал которого зависит только от активности H^+ .

В электродной реакции не участвуют электроны, а идет обмен ионами водорода H^+ , находящимися в растворе и катионами Na^+ или Li^+ , в стекле.

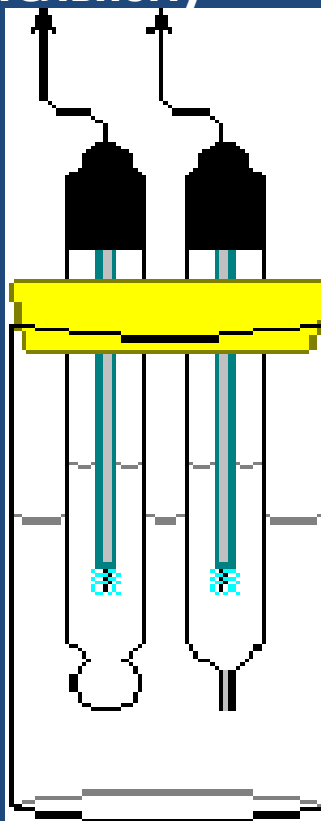
С помощью стекланныго электрода измеряют рН исследуемого раствора. Для определения рН используют два электрода: стекланный и хлорсеребряный.

$Ag|AgCl, KCl|стекло| H^+, раствор |KCl, AgCl|Ag$

Определение pH в лабораторном практикуме



К измерительному прибору



ЭДС представленной цепи (E):

$$E = \varphi_{\text{х.с.}} - \varphi_{\text{ст.}}$$

$$E = \varphi_{\text{эл. сравнения}} - \varphi_{\text{эл. определения}}$$

$$E = \varphi_{\text{х.с.}} - K + 0,059\text{pH}$$

$$\text{pH} = \frac{E - j_{\text{х.с.}} - K}{0,059} = \frac{E - \text{const.}}{0,059}$$

Водородный электрод

Используется как СВЭ, но может служить и электродом определения, когда $a_{\text{H}^+} \neq 1$ моль/л.

$$j_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = j_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot 2,3 \lg a_{\text{H}^+}$$

$$j_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0, \quad j_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$$

$$j_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ рН}$$

$$\text{рН} = -j_{2\text{H}^+/\text{H}_2} / 0,059; \quad \text{при } 25^\circ \text{С}$$

Гальванические элементы (ГЭ)

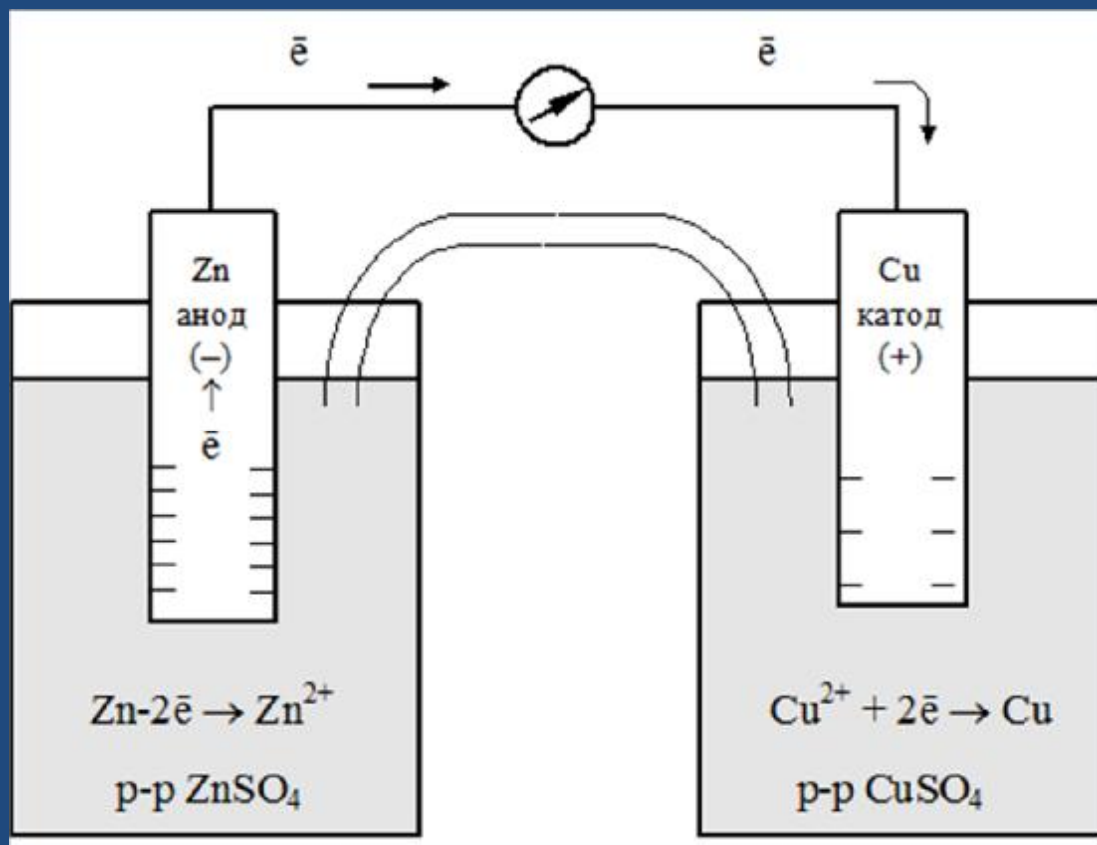
ГЭ (химический источник тока) — это устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной (ОВ) реакции превращается в электрическую. ГЭ состоит из двух электродов (полуэлементов).

Между растворами отдельных электродов устанавливается контакт с помощью электролитического мостика, заполненного насыщенным раствором KCl (**солевой мостик**) или с помощью мембраны, которые обеспечивают электрическую проводимость между растворами, но препятствуют их взаимной диффузии — **это внутренняя цепь ГЭ**.

Внешняя цепь ГЭ — это выводы электродов. По внешней цепи осуществляется переход электронов от одного электрода к другому.

**Различают ГЭ: химические (биметаллические),
концентрационные.**

Химические ГЭ состоят из двух металлов, опущенных в растворы своих солей.



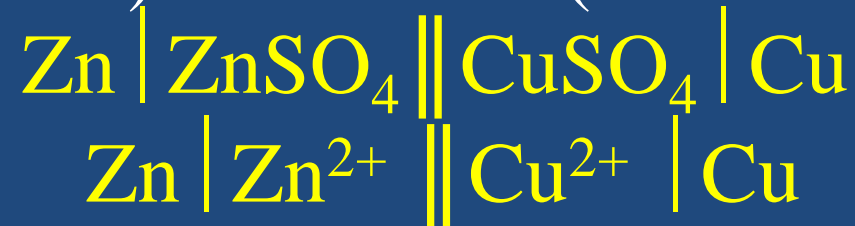
Суммарная реакция ГЭ:



В ГЭ возникает движение электронов во внешней цепи и ионов по внутренней цепи элемента, т.е. возникает электрический ток.

Схема химического ГЭ записывается по правилу « правого плюса »:

анод (-)	катод (+)
более активный Me	менее активный Me
(окисление)	(восстановление)



В ГЭ между двумя электродами возникает **электродвижущая сила (ЭДС)**, равная разности двух электродных потенциалов.

ЭДС > 0! всегда

$$E = j_{\text{катода}} - j_{\text{анода}}, \quad \Rightarrow \quad j_{\text{катода}} > j_{\text{анода}} \\ \text{!всегда}$$

ЭДС медно-цинкового ГЭ:

$$E = j_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - j_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} =$$
$$= j_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - (j_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{Zn}^{2+}})$$

При 25°C

$$E = j_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + 0,059/2 \cdot \lg a_{\text{Cu}^{2+}} -$$
$$- (j_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + 0,059/2 \cdot \lg a_{\text{Zn}^{2+}})$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}, \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}$$

$$E^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1\text{В}$$

ГЭ служит источником тока до тех пор, пока весь цинковый электрод (анод) не растворится или не израсходуются из раствора катионы Cu^{2+} , которые разряжаются на катоде.

Концентрационные ГЭ состоят из двух одинаковых электродов (например, серебряных), опущенных в растворы одного и того же электролита (например, AgNO_3), но разных концентраций.

Элемент работает до тех пор, пока сравниваются концентрации катионов у анода и катода.

Схема:



$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + RT/nF \cdot \ln a_2 - (\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + RT/nF \cdot$$

$$\ln a_1)$$

$$E = 2,3 RT/nF \cdot \lg(a_2 / a_1); \quad a_2 > a_1$$

$$E = 0,059 \cdot \lg(C_2 / C_1); \quad C_2 > C_1, \text{ если } f_{\text{а}} \approx 1$$

Окислительно – восстановительные потенциалы.

Электродный потенциал любого Ме электрода является ОВ потенциалом.

Однако, в электрохимии принято называть ОВ-потенциалами только те, которые возникают на инертных электродах (Pt, Pd и т.д.), помещенных в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы вещества: $\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}$; $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$; $\text{I}_2|2\text{I}^-$
Ох/Red – сопряженная ОВ-пара.

Схема ОВ-электрода:

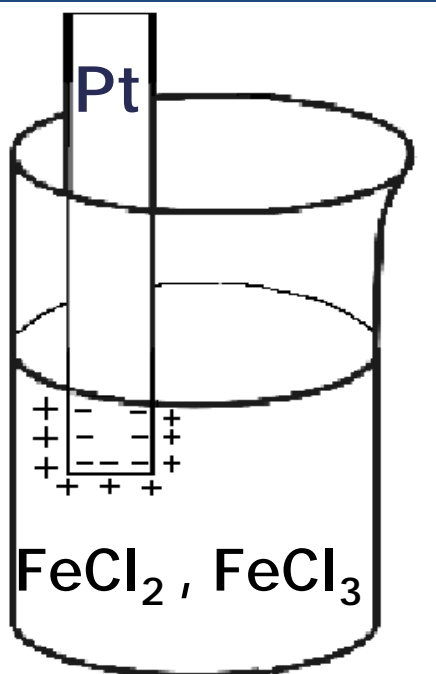


Запятая показывает, что между Ох и Red формами в растворе нет поверхности раздела.

Ох(Fe^{3+}) и Red(Fe^{2+}) в растворе непрерывно взаимодействуют с друг другом.



В присутствии платины обмен электронами между ионами ускоряется.



В системе (Pt) – раствор ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) образуется ДЭС, который обуславливает возникновение ОВ-потенциала.

Стандартный ОВ-потенциал представляет собой ЭДС ГЭ, составленного из ОВ-электрода, в котором активности (концентрации) окисленной и восстановленной форм вещества равны 1 моль/л, и СВЭ, потенциал которого равен нулю.

Стандартные окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы при 298 К

Система	Реакция полуэлемента	j^0 (В)
$\text{F}_2/2\text{F}^-$	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \text{ (R) } 2\text{F}^-$	+ 2,87
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \text{ (R) } \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,51
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \text{ (R) } 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,37
$\text{Br}_2/2\text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \text{ (R) } 2\text{Br}^-$	+ 1,07
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \text{ (R) } \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
$\text{I}_2/2\text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \text{ (R) } 2\text{I}^-$	+ 0,54

Стандартные ОВ-потенциалы являются количественной мерой ОВ способности системы. Чем выше значение φ^0 , тем большей окислительной способностью обладает Ох форма данной пары. Восстановительные свойства сильнее выражены у Red формы в паре с меньшим значением φ^0 .

Величина ОВ-потенциала в реальных условиях рассчитывается по уравнению Нернста-Петерса (Петерса):

$$j_{(ox/red)} = j^0_{(ox/red)} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{(ox)}}{a_{(red)}}$$

где n - число электронов, участвующих в ОВ реакции;
 $a_{(ox)}$ и $a_{(red)}$ - активности окисленной и восстановленной форм в растворе.

При 25°C:

$$j_{(ox/red)} = j^0_{(ox/red)} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{(ox)}}{a_{(red)}}$$

$$j_{(ox/red)} = j^0_{(ox/red)} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{(ox)}}{C_{(red)}}$$

Если в сопряженную ОВ-систему входят ионы H^+ или OH^- , то потенциал такой системы зависит и от их активности.

Например, $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ уравнение Петерса имеет вид:

$$j_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = j^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

На значение ОВ-потенциала влияет природа сопряженной ОВ-пары, соотношение активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм в растворе, температура и рН раствора.

Критерии самопроизвольного протекания ОВ-реакций

Реакция протекает самопроизвольно, если $\Delta G < 0$.

$$\Delta G^0_{\text{реакции}} = \sum \Delta G^0_{\text{прод.реакции}} - \sum \Delta G^0_{\text{исх.в-в.}}$$

$$A_{\text{полезная}} = -\Delta G$$

Для ОВ-реакции полезная работа – это работа, затрачиваемая на отрыв \bar{e} от вещества при переводе его из восстановленной формы в окисленную:

$$A_{\text{электрическая}} = -\Delta G$$

$$A_{\text{электрическая}} = qE$$

где q – переносимый электрический заряд, E - разность потенциалов (ЭДС).

$$q = nF$$

где n -число \bar{e} , переходящих в элементарном акте реакции (НОК), F -число Фарадея, равное 96500 Кл/моль.

$$A_{\text{электрическая}} = nFE; \quad -\Delta G = nFE$$

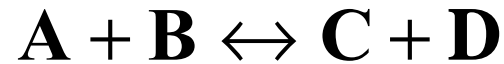
$$\Delta G = -nFE$$

Очевидно, что для самопроизвольного протекания ОВ процесса:

$$\text{(ЭДС)} \quad E > 0, \text{ а } \Delta G < 0$$

Любая ОВ реакция протекает в том направлении, когда из более сильного окислителя или восстановителя образуются более слабые восстановитель и окислитель.

Глубина протекания ОВ реакций



$$K_{\text{х.р.}} = \frac{[C][D]}{[A][B]}; \quad \Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{х.р.}}$$

$$\Delta G^0 = -nFE$$

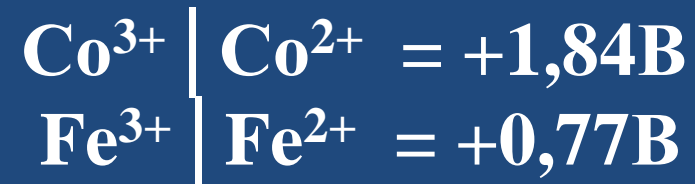
$$RT \ln K_{\text{х.р.}} = nFE = nF(j_{\text{ок-ля}}^0 - j_{\text{в-ля}}^0)$$

$$\ln K_{\text{х.р.}} = \frac{nF(j_{\text{ок-ля}}^0 - j_{\text{в-ля}}^0)}{RT}$$

$\ln K_{\text{х.р.}}$ тем больше, чем больше разность $j_{\text{ок-ля}}^0 - j_{\text{в-ля}}^0$,

а $K_{\text{х.р.}}$ оценивает глубину протекания хим. реакции

ОВ-система, ОВ-потенциал которой больше, всегда играет роль окислителя по отношению к ОВ-системе, потенциал которой меньше.



В каждой паре есть свой окислитель и восстановитель. Из приведенных значений видно, что Co^{3+} является более сильным окислителем, чем Fe^{3+} .

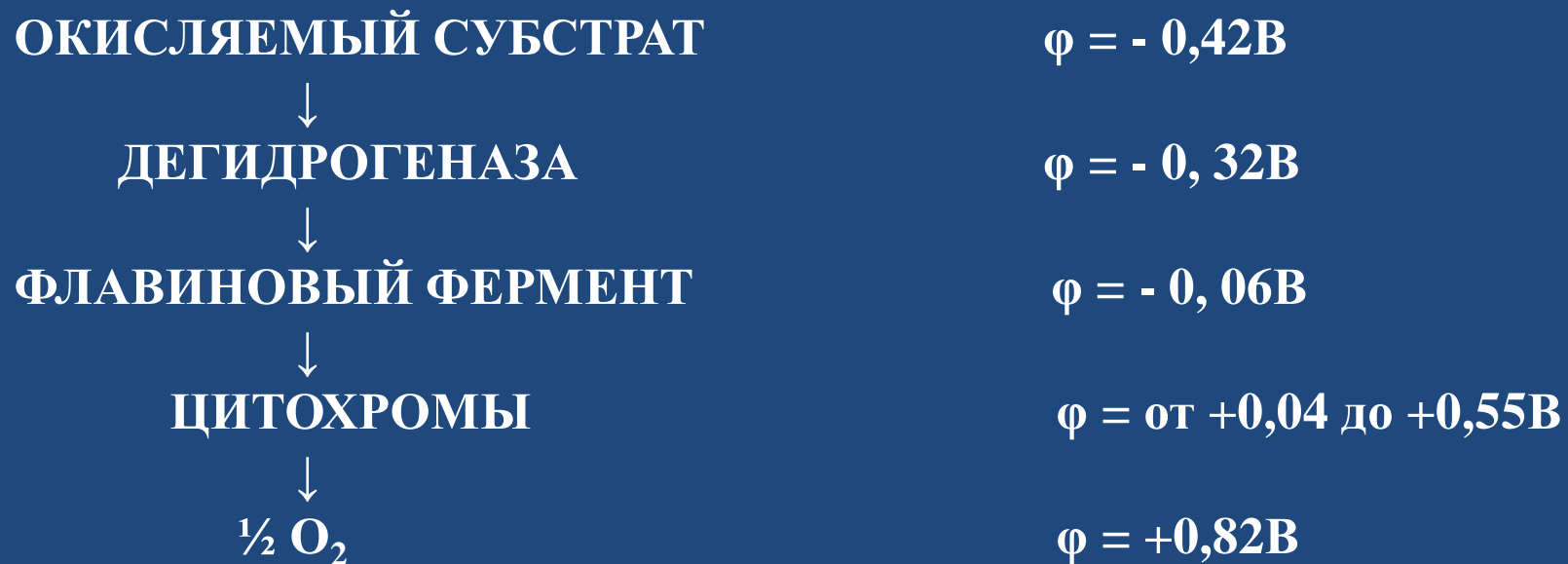


$$E = j_{\text{Ox}} - j_{\text{Red}} = +1,84 - 0,77 = 1,07\text{В}$$

$E > 0$ и реакция идет самопроизвольно слева направо.

Если в растворе имеется несколько восстановителей и добавляем окислитель, то в первую очередь окислитель взаимодействует с самым сильным восстановителем.

Этот вывод объясняет, почему в цепи биологического окисления в тканях перенос электронов и протонов происходит по следующей схеме:



Строгая последовательность ферментов в цепи окисления исключает резкую разницу между потенциалами двух взаимодействующих систем, а это обуславливает постепенное выделение энергии окисления. Такая особенность биологического окисления позволяет организму более тонко регулировать получение и использование энергии.