

Лекция по химии

Тема: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Занятие в дистанционном режиме

Дата	07.12.2020	
Время	9.00	
Ссылка на подключение	http://disrm4.zabgu.ru/b/ppe-tdq-zpj	
Преподаватель	доцент кафедры химии Кузнецова Надежда Сергеевна	
Контакты	kns8433@mail.ru	8(3022)41-71-22

Реакции, в которых атомы химических элементов изменяют степень окисления, называются ОВР. В этих реакциях одни атомы служат источником электронов, а другие – потребителями. Такие процессы могут осуществляться в двух вариантах:

1) передача электронов от атома (иона) – восстановителя к атому (иону) окислителю происходит при непосредственном взаимодействии (контакте) частиц;

2) электроны от одних атомов к другим передаются через внешний проводник электронов, в химических превращениях непосредственно не принимающий участия. Поток электронов внутри проводника – электрический ток. Это тип ОВР называется **электрохимическими процессами**.

Электрохимия – раздел химии, изучающий механизм возникновения электродных потенциалов, их количественное определение, процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или вызванные электрическим током.

ЭЛЕКТРОДЫ. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Электрохимические процессы осуществляются с участием устройств – **электродов**, с которыми непосредственно взаимодействует окислитель и восстановитель. Первый передает электроду свои электроны, второй – электроны получает от электрода.

Электроды могут быть пластины, стержни, изготовленные из электропроводящего материала. В зависимости от природы материала, электрод может участвовать в электрохимическом процессе (растворяться) или не участвовать (инертный).

Анод – электрод, на котором идет окисление (электрод принимает электроны от атома или иона, который окисляется, т.е. отдает электроны) – анодный процесс.

Катод – электроды, на котором идет восстановление (электрод отдает атомы или иону электроны, который восстанавливается, т.е. принимает электроны) – катодный процесс.

Т.о., окислительный и восстановительный процессы пространственно разделены, но являются неразделимым целым и протекают одновременно. Анодный и катодный процессы называются электродными процессами.

Электродные процессы могут протекать самопроизвольно, как результат взаимодействия вещества, образующего электрод, со средой, в которую он помещен, или инициироваться искусственно, под действием внешнего источника тока.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

Если металлическую пластину опустить в воду, то поверхностные катионы металла будут гидратироваться, их связь с металлом ослабляется и катионы переходят в раствор. Их валентные электроны, участвовавшие в образовании электронного газа,

останутся в кристалле металла и на пластине возникнет избыток электронов, а вблизи пластинки в растворе – избыток катионов металла. Т.о., возникнет двойной электрический слой. Т.е. на границе металл / вода – возникает разность потенциалов – электродный потенциал.

Электродный потенциал – это разность электростатических потенциалов, возникающих на границе металла (электрод) и жидкой фазы (вода, раствор электролита).

Процесс растворения продолжается до определенного состояния, т.к. между отрицательно заряженной платиной и катионами существует электростатическое притяжение, которое приводит к установлению равновесия, делающего величины отрицательного заряда на пластине и положительного вблизи ее величиной для данных условий постоянной. Абсолютное значение разности потенциалов зависит от природы металла (определяется энергией, необходимой для отрыва катиона от металла, и энергией, выделяющейся при его сольватации). Т.е. для каждого металла, помещенного в воду, на металле возникает свой электродный потенциал.

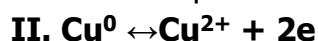
Если в воду опустить две пластинки, на каждой возникнет свой электродный потенциал. Т.к. они не равны, можно говорить о разности потенциалов. Если пластины соединить внешним проводником, по которому возможен переток электронов от пластины, где электронов больше, к пластине, где их меньше, по нему потекут электроны, и величины электродных потенциалов сравниваются.

Но положение изменится, если пластины опустить не в чистую воду, а в растворы электролитов. Взаимодействие электродов с электролитом не позволяет сравниваться величинам электродных потенциалов и разность потенциалов сохраняется, переток электронов по проводнику продолжается достаточно долго. Это значит, что в проводнике течет электрический ток, а само устройство создает **электродвижущую силу (ЭДС)** и может служить источником тока. При этом ЭДС создается за счет ОВР, протекающей в системе.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Устройство, создающее ЭДС за счет ОВР, называется **гальванический элемент**.

Впервые оно было создано в 1836-1840 гг. Даниэлем и Якоби. Устройство представляло собой сосуд, разделенный на две половины. В одну был помещен раствор сульфата цинка, с погруженной в него цинковой пластиной. Во 2-ую – раствор сульфата меди с медной пластиной. Пока пластины не соединены проводником, за счет взаимодействия с водой, на их поверхности устанавливаются равновесия.



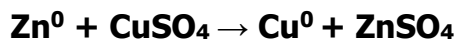
За счет равновесных процессов на них возникают определенной величины электродные потенциалы E_{Zn} и E_{Cu} . При этом, как показал эксперимент $E_{\text{Zn}} > E_{\text{Cu}}$, поэтому после соединения пластин проводником, избыточные электроны перетекают с цинковой пластины на медную, а повышение их концентраций на медной пластине сместит равновесие **II** в соответствии с ЗДМ влево, т.е. на медной пластине начнется процесс восстановления: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}^0$

На медной пластине будет происходить катодный процесс, а внутри электролита медная пластина будет выполнять роль катода.

За счет перетока электронов с цинковой пластины на медную уменьшится концентрация электронов на цинковой пластине и в соответствии с ЗДМ, равновесие **I** сместится вправо, т.е. на цинковой пластине продолжится анодный процесс, а сама пластина будет выполнять роль анода.

Если из уравнения **I** вычесть уравнение **II** и величины со знаком минус перенести в другую половину, получим уравнение: $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+}$

или краткое ионное уравнение взаимодействующих в системе веществ:



Т.о., в гальваническом элементе протекает ОВР. Цинк – восстановитель, его окисление происходит на цинковой пластине, которая выполняет роль анода. Катионы меди – окислитель, их восстановление происходит на медной пластине, которая выполняет роль катода. Внешний проводник передает избыточные электроны с цинковой пластины на медную и не позволяет установиться равновесиям **I** и **II**. В нем протекает электрический ток. Если во внешний проводник подключить электроизмерительный прибор, он покажет величину этого тока.

Внутри электролита (растворов CuSO_4 и ZnSO_4) также будут происходить определенные процессы: около цинковой пластины за счет растворения цинка увеличивается концентрация ионов цинка, возникает область повышенного положительного заряда. Около медной пластины возникает область отрицательного заряда, т.к. ионы меди будут восстанавливаться и исчезать, а их сульфат-анионы оставаться и накапливаться. Это вызовет перемещение ионов: цинка – в сторону медной пластины (катода), сульфатов – в сторону цинковой пластины (анода).

Т.к. движение заряженных частиц – электрический ток, значит, в растворе начинает протекать электрический ток, носителями которого являются ионы. Электролит, в котором происходит перенос тока ионами, называется **внутренняя цепь** гальванического элемента. Проводник, по которому переносятся электроны – **внешняя цепь**.

Т.о., гальванический элемент образован 4 компонентами: анод (окисляющееся вещество), катод (восстанавливающееся вещество), раствор электролита (внутренняя электрическая цепь), проводник электронов (внешняя электрическая цепь).

Гальванический элемент изображают схемами, показывающими вещества, образующие его: **K (+) Cu / CuSO₄ // ZnSO₄ / Zn (-) A**

Одинарные линии обозначают границу электрод-электролит, двойная черта – граница, разделяющая области анода и катода.

Нормальные электродные потенциалы

ЭДС, создаваемая гальваническим элементом может быть представлена как: $E = E_K - E_A$, где E_A и E_K – электродные потенциалы анода и катода. Абсолютные потенциалы не могут быть определены, т.к. не известна точка их отсчета. Поэтому за $E=0$ был принят потенциал водородного электрода $\text{H}_2/2\text{H}^+$ ($T=298\text{K}$, $P=1,013\text{ГПа}$, $C=1\text{моль/л}$).

Стандартный электрод – водородный. Он изготавливается из платины, погруженной в раствор серной кислотой с концентрацией ионов водорода 1 моль/л. Через раствор при 298K (25°C) под давлением 101,325 кПа пропускается газообразный водород, который поглощается платиной. В результате в системе устанавливается равновесие: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$, которое характеризуется определенным значением скачка потенциала на межфазной границе. Электродный потенциал, отвечающий данным условиям,

называется **стандартным водородным потенциалом $E^\circ(2H^+/H_2)$** . Его численное значение условно принято равным нулю.

Сочетая исследуемый электрод со стандартным водородным электродом, определяют электродный потенциал данной окислительно-восстановительной системы. Исследование проводят **при стандартных условиях**: концентрация ионов 1 моль/л; давление 101,325 кПа; $t^\circ=298K$.

Потенциалы, измеренные при стандартных условиях, **называются стандартными электродными потенциалами**, обозначаются E° . Они часто называются **окислительно-восстановительными** или **редокс-потенциалами**. Они представляют собой разность между редокс-потенциалом системы при стандартных условиях и потенциалом стандартного водородного электрода.

Знак конкретного E° соответствует заряду электрода по отношению к стандартному водородному электроду.

Значения стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительных систем приведены в соответствующих таблицах в порядке возрастания.

В этом случае, если составить при н.у. гальванический элемент из электрода данного металла и водородного, формула для расчета его ЭДС имеет вид: $E = E_{Me/Me^+} - E_{H_2/2H^+}$.

Т.к. потенциал водорода = 0, то ЭДС такого гальванического элемента и электродный потенциал данного металла – одно и то же.

Определенные таким образом электродные потенциалы разных металлов называются **нормальные электродные потенциалы**, обозначаются E° или φ° , измеряются в вольтах (В).

Например, для системы:

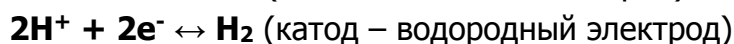
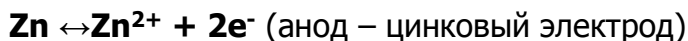
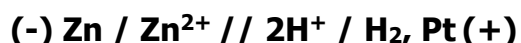


Схема этого гальванического элемента записывается:



Электроны от анода по внешней цепи перетекают к катоду.

Металлы, расположенные в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов, составляют **электрохимический ряд напряжений**.

Электрохимический ряд напряжений характеризует свойства металлов в водных растворах:

1. Чем меньше электродный потенциал металла, тем легче он окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов.

2. Металлы, имеющие отрицательные значения электродных потенциалов, т.е. стоящие в ряду левее водорода, способны вытеснять его из разбавленных растворов кислот.

3. Каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые имеют более высокий электродный потенциал.

Факторы, влияющие на величину электродного потенциала

При определении понятия «нормальные электродные потенциалы», оговаривались условия, при которых они определялись: давление, концентрация, температура. Эти факторы и оказывают влияние на величину электродного потенциала.

Суммарный электрохимический процесс складывается из единичных обратимых процессов, протекающих на электродах. Если в уравнение входят электролиты (соли), то по ЗДМ на состояние равновесия влияют концентрация растворенного вещества и температура, а если участвуют газы, то и давление (как эквивалент концентрации).

Зависимость электродного потенциала от температуры и концентрации электролита, если условия отличны от нормальных, была установлена **Нернстом**, который предложил формулу:

$$E = E^0 + (R \cdot T / n) \cdot \ln C_i$$

E – потенциал при температуре T и концентрация ионов электролита C_i ; n – заряд катиона электролита; R – универсальная газовая постоянная (8,31), E^0 – нормальный электродный потенциал металла электрода.

Концентрация ионов связана с концентрацией электролита C_{Σ} формулой:

$$C_i = C_{\Sigma} \cdot \alpha \cdot K$$

Где α – степень диссоциации электролита; K – число катионов в молекуле электролита (т.к. часть катионов может быть связана в недиссоциированных молекулах).

$$E = E^0 + (2,3 \cdot R \cdot T / n) \cdot \lg C$$

$$E = E^0 + (0,059 / n) \cdot \lg C \quad (\text{при комнатной температуре})$$

Концентрационный гальванический элемент

Величина электродного потенциала зависит от концентрации раствора электролита, в который он помещен. Поэтому при двух разных концентрациях получается два разных значения потенциала и ЭДС. Такой гальванический элемент называется концентрационным.

Электродная поляризация и деполяризация

При работе гальванических элементов иногда происходит падение напряжения. Причиной этого служит изменение природы поверхности электрода за счет побочных процессов. Явление изменения электродных потенциалов за счет побочных явлений на электродах в дополнение к основным, называется электродной **поляризацией**. Она направлена против основных процессов и снижает ЭДС. Для борьбы с ней в растворы электролитов вводят вещества, подавляющие поляризацию. Это явление называется **деполяризацией**.

Практическое применение гальванических элементов

Гальванические элементы в виде усовершенствованных вариантов (с более высокой ЭДС) Вольта и Даниэля-Якоби (**батареек**) широко используются в наше время. Чаще всего анод представляет собой цинковый патрон, катод – двуокись марганца ($E^0 \text{Zn/Zn}^{2+} = -0,763\text{В}$; $E^0 \text{MnO}_2/\text{MnO}_4^{1-} = 1,695\text{В}$).

$E = E_K - E_A = 2,46\text{В}$. Недостатком таких устройств является ограниченный срок действия, который ограничен массами катода и анода и при их расходе работа гальванического элемента прекращается.

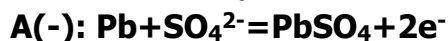
Используют мембраны-катализаторы, в результате в качестве анода можно использовать не стандартный водородный электрод, а любое газообразное топливо.

Аккумуляторы – гальванические элементы, где источником тока является тоже ОВР, но с обратимым течением реакций (при работе материалы катода и анода расходуются, но при подключении к внешнему источнику тока ОВР в аккумуляторе идет в обратном направлении).

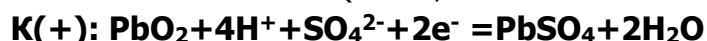
Наиболее распространены **свинцовые аккумуляторы**, где идет реакция:



Анод – свинец (пластины из губчатого ячеистого свинца):



Катод – оксид свинца (паста, заполняющая ячейки пластин свинца):



По ходу работы на обеих пластинах образуется сульфат свинца.

ЗАДАЧИ по теме «Гальванический элемент»

Задача: Составить схему двух гальванических элементов, в одном из которых медь была бы катодом, а в другом анодом. Написать для каждого элемента электронные уравнения химических реакций, происходящих на катоде и аноде.

Решение:

А) Cu ($\varphi^0=0,3$ В) – анод; **Ag** ($\varphi^0=0,8$ В) – катод

Анод (-) [O]: $\text{Cu}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$

Катод (+) [H]: $2\text{Ag}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$

A (-) $\text{Cu}^0 / \text{Cu}^{2+} // 2\text{Ag}^+ / 2\text{Ag}^0$ (+) K

ЭДС = $\varphi^0_{\text{к}} - \varphi^0_{\text{а}} = 0,8 - 0,3 = 0,5$ В

Б) Cu ($\varphi^0=0,3$ В) – катод; **Fe** ($\varphi^0=-0,4$ В) – анод

Анод (-) [O]: $\text{Fe}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

Катод (+) [H]: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$

A (-) $\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{2+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^0$ (+) K

ЭДС = $\varphi^0_{\text{к}} - \varphi^0_{\text{а}} = 0,3 - (-0,4) = 0,7$ В

Дедлайн – 12.05.2020

Конспект лекции оформить в тетради и представить в личном кабинете электронной системы ЗабГУ.

Консультации: kns8433@mail.ru