

Основы электрохимии

Основные электрохимические понятия

Электрохимия - это раздел химической науки, который изучает физико-химические процессы, происходящие под действием электрического тока или сопровождающиеся возникновением электрического тока.

Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы:

1. процессы превращения химической энергии в электрическую, что имеет место в гальванических элементах;
2. процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз). Все эти процессы находят широкое применение.

Законы Фарадея. В 1833 г. английский ученый М.Фарадей открыл законы, определяющие зависимость между количеством прошедшего электричества и количеством вещества, испытавшего химические превращения на электроде. Законы Фарадея можно сформулировать в следующем виде:

- 1) количество вещества, испытавшего электрохимические превращения на электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества;
- 2) массы прореагировавших на электродах веществ при прохождении постоянного количества электричества относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов.

При превращении одного моля эквивалентов вещества на электроде через него проходит 96484, или округленно 96500 Кл (А·с). Эта величина называется постоянной Фарадея - F .

Понятие об электродном потенциале металла.

Если металл опустить в воду, то поверхностные ионы металла будут взаимодействовать с полярными молекулами воды (рис. 1.). В результате этого взаимодействия гидратированные ионы переходят в водную среду, которая заряжается положительно, а металл – отрицательно (поскольку на нем появляется избыток электронов).

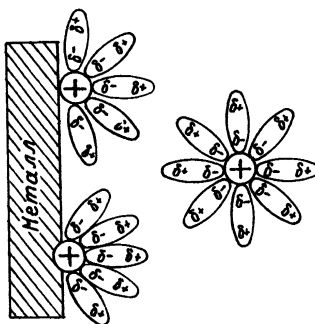
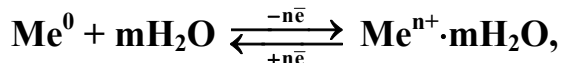
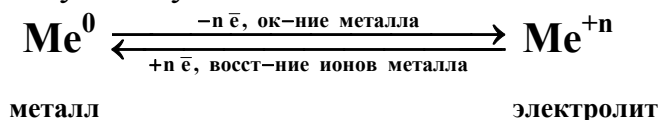


Рис 1. Гидратация ионов металла при погружении металла в воду.

Положительно заряженные частицы притягиваются к отрицательно заряженной поверхности (рис. 2.). На границе металл-раствор возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие:



или этот же процесс на границе металл – электролит можно записать, не включая гидратационную воду:



Катионы металла переходят в приповерхностный слой электролита, оставляя электроны на поверхности металла (окисление), или, наоборот, присоединяя электроны на поверхности, встраиваются в кристаллическую решётку металла (восстановление). В результате, после установления равновесия, поверхность металла приобретает некоторый отрицательный (за счёт остающихся в металле при его окислении электронов) заряд, а приповерхностный слой электролита – положительный заряд.

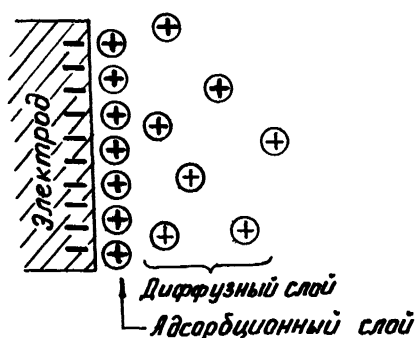


Рис. 2. Схема возникновения двойного электрического слоя

Концентрация ионов металла в растворе невелика. У каждого металла способность отдавать электроны неодинакова и, следовательно, на их поверхности остается неодинаковое число электронов. Это зависит от свойств самого металла, прочности связи иона в металле, энергии гидратации иона металла. Как можно видеть на схеме, представленной на рис. 3., способность отдавать свои ионы в раствор у металла I выше, чем у металла II. Если в воду ввести некоторое количество ионов металла, например Me^{n+} , добавив растворимую соль MeSO_4 , то равновесие сместится влево, что вызовет уменьшение отрицательного заряда пластины.

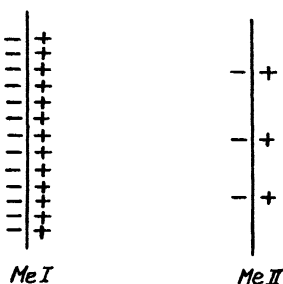


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая неодинаковую способность отдавать электроны

Итак, если металл погружается в воду или раствор соли этого металла, на границе раздела фаз возникает двойной электрический и разность потенциалов.

Электрод – это проводник, имеющий электронную проводимость (проводник 1-го рода), находящийся в контакте с ионным проводником (проводник 2-го рода).

Так, металл Me , опущенный в раствор соли $MeSO_4$ – типичный электрод.

Состояние равновесия электродного процесса определяется *электродным потенциалом металла* – $E_{Me^{n+}/Me}$.

Электродный потенциал металла - это разность потенциалов на границе металл – раствор.

Величина электродного потенциала зависит от свойств металла, концентрации ионов данного металла в растворе и температуры. Эта зависимость в состоянии равновесия выражается уравнением Нернста:

$$E_{Me^{n+}/Me^0} = E_{Me^{n+}/Me^0}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln C_{Me^{n+}}$$

где: E_{Me^{n+}/Me^0}^0 – стандартный электродный потенциал металла;

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

T – температура по абсолютной шкале Кельвина;

$F = 96487$ Кл/моль – постоянная Фарадея (величина заряда 1 моль электронов);

n – заряд иона металла (число электронов, участвующих в электродном процессе);

$C_{Me^{n+}}$ – молярная концентрация (моль/л) ионов металла в электролите.

При 25°C (298 K) уравнение Нернста для электродного потенциала металла можно записать в упрощённой форме:

$$E_{Me^{n+}/Me^0} = E_{Me^{n+}/Me^0}^0 + \frac{0,0592}{n} \cdot \lg C_{Me^{n+}}$$

Если $C_{Me^{n+}} = 1$ моль/л, то $E_{Me^{n+}/Me^0} = E_{Me^{n+}/Me^0}^0$ – стандартный электродный потенциал.

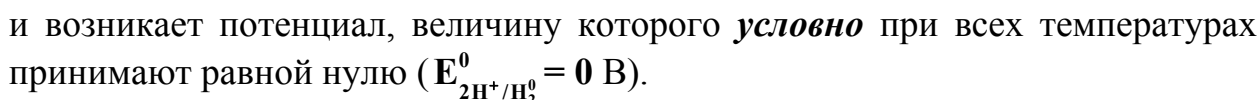
Водородный электрод

Непосредственно измерить абсолютное значение электродного потенциала нельзя, но его можно измерить по отношению к другому электроду. Электродные потенциалы измеряют по отношению к нормальному водородному электроду.

Водородный электрод – это пластина из губчатой платины Pt , опущенная в раствор кислоты H_2SO_4 , через который пропускается газообразный водород (рис. 4.).



На поверхности платины между адсорбированными молекулами $\text{H}_2^0_{(\text{газ})}$ и ионами $\text{H}^+_{(\text{раствор})}$ устанавливается равновесие:



Электрод, потенциал которого сравнивается с потенциалом водородного электрода, должен находиться в подобных условиях. На рис.5. представлен прибор для измерения электродного потенциала металла.



Если, к примеру, цинковую пластину, погружённую в раствор ZnSO_4 (с концентрацией ионов цинка $[\text{Zn}^{2+}] = 1$ моль/л и $T = 298$ К), соединить с водородным электродом, то в системе возникает электродвижущая сила (ЭДС), которую можно измерить.

Разность потенциалов в цепи между соединёнными друг с другом стандартным водородным электродом и электродом из исследуемого металла, находящимся в стандартных условиях, принимают за **стандартный электродный потенциал металла**.

Отрицательные (по отношению к $E_{2H^+/H_2}^0 = 0$ В) значения стандартных потенциалов имеют те металлы, на поверхности которых процесс окисления при возникновении двойного электрического слоя, происходит легче, чем на поверхности платины в стандартном водородном электроде. Электроны в этом случае движутся в цепи от металлического электрода к водородному электроду. И, наоборот, если электроны движутся от водородного электрода к электроду из исследуемого металла, то стандартный потенциал этого металла имеет положительное значение.

Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов (E_{Me^{+n}/Me^0}^0) в водных электролитах, образуют **электрохимический ряд напряжений**:

Ряд напряжений металлов (E^0 , Вольт)

<i>Li</i>	<i>K</i>	<i>Ba</i>	<i>Sr</i>	<i>Ca</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Be</i>	<i>Al</i>	<i>Ti</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Zn</i>
-3,04	-2,92	-2,91	-2,89	-2,87	-2,71	-2,38	-1,85	-1,66	-1,63	-1,18	-0,91	-0,76
Li^+	K^+	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Be^{2+}	Al^{3+}	Ti^{2+}	Mn^{2+}	Cr^{2+}	Zn^{2+}
<i>Fe</i>	<i>Cd</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	<i>H</i>	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Hg</i>	<i>Pt</i>	<i>Au</i>	
-0,44	-0,40	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	0	0,34	0,80	0,85	1,20	1,50	
Fe^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	H^+	Cu^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}	Pt^{2+}	Au^{3+}	

Поскольку величина **стандартного электродного потенциала** определяется природой металла, она может быть использована как количественная характеристика *восстановительной активности его атомов*, и *окислительной активности его ионов*. Чем больше алгебраическая величина **стандартного электродного потенциала металла** E_{Me^{+n}/Me^0}^0 (чем правее он находится в ряду напряжений), тем сильнее окислительные свойства ионов металла Me^{+n} (способность присоединять электроны), но слабее восстановительные свойства его атомов Me^0 (способность отдавать электроны), и, наоборот, чем меньше величина E_{Me^{+n}/Me^0}^0 (чем левее он находится в ряду напряжений), тем сильнее восстановительные свойства его атомов Me^0 (способность отдавать электроны), и слабее окислительные свойства ионов Me^{+n} (способность присоединять электроны).

Так как металлы имеют разные значения электродных потенциалов, то соединение двух электродов из разных металлов в единую систему приводит к возникновению ЭДС (появлению тока).

Гальванические элементы, их типы

Гальванический элемент - это устройство, создающее ЭДС в результате протекания химических реакций на электродах.

Первый гальванический элемент – элемент Вольта состоял из медных и цинковых пластин, разделенных сукном, смоченным раствором серной кислоты (рис. 6.)

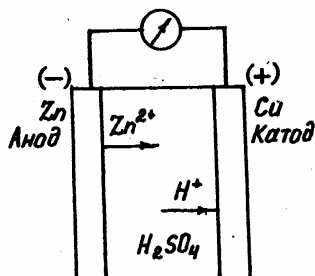
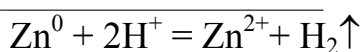
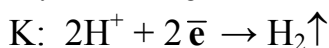
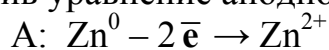


Рис. 6. Схема элемента Вольта.

На поверхности раздела цинка и серной кислоты идет реакция: $\text{Zn} - 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$. Электроны накапливаются на цинковом электроде и заряжают его отрицательно. На медной пластинке также возникает отрицательный заряд, но величина его меньше, чем на цинковой пластинке. Если их соединить проводником (внешняя цепь), то под действием возникающей разности потенциалов электроны будут перемещаться от цинкового электрода к медному. Эти электроны на медном электроде связываются ионами водорода: $\text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{H}^0$, $\text{H}^0 + \text{H}^0 \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$

Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется анодом. Электрод, на котором протекает процесс восстановления, называется катодом.

Суммарное уравнение процесса, протекающего при работе элемента Вольта, можно получить, сложив уравнение анодного и катодного процессов:



Чем отличаются процессы в гальванических элементах от обычных окислительно-восстановительных реакций? В гальванических элементах процесс перехода электронов от восстановителя к окислителю осуществляется через внешнюю цепь. Работа гальванического элемента основана на пространственном разделении процесса отдачи и присоединения электронов, в гальваническом элементе химическая энергия превращается в электрическую.

В процессе работы элемента Вольта происходит изменение потенциала катода и анода.

Поляризация – это изменение потенциала электрода при прохождении тока.

Около анода концентрация ионов цинка увеличивается, его потенциал становится положительнее, а на катоде образующийся водород препятствует

подходу к электроду ионов водорода, что вызывает смещение потенциала медного электрода в сторону более отрицательных значений.

Деполаризация - процесс устранения поляризации.

Концентрационную поляризацию можно в значительной степени уменьшить перемешиванием раствора. Химическую поляризацию можно снизить введением специальных веществ – деполаризаторов.

Деполаризаторы - вещества, вступающие в реакцию с продуктами, обуславливающими поляризацию.

Необходимо отметить, что элемент Вольта является необратимым, т.е. его нельзя привести в исходное состояние, пропуская электрический ток от внешнего источника в обратном направлении (серная кислота расходуется).

Элемент Даниэля-Якоби состоит из цинковой пластины, опущенной в раствор сульфата цинка $ZnSO_4$, и медной пластины, опущенной в раствор сульфата меди $CuSO_4$ (рис. 7.).

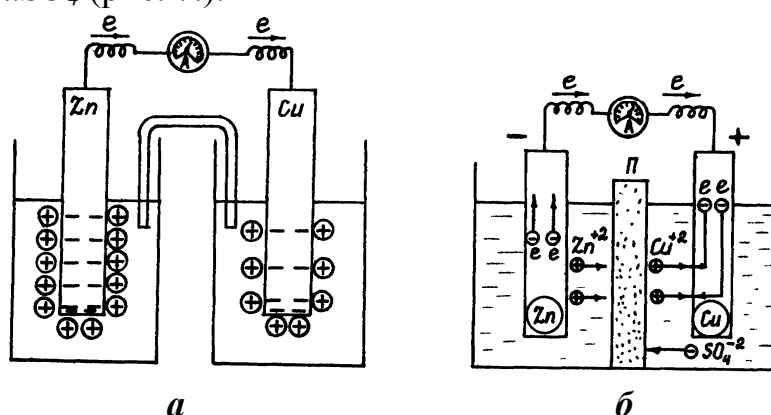
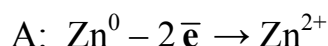
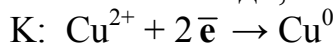


Рис. 7. Гальванический элемент Даниэля-Якоби с применением соединительной трубки *а*, с пористой перегородкой между растворами *б*

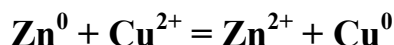
И медь, и цинк заряжаются отрицательно, но у цинка отрицательный заряд выше. Цинковая и медная пластины соединяются металлическим проводником. На цинковом электроде происходит окисление атомов цинка, ионы цинка переходят в раствор:



На катоде идет восстановление ионов меди, находящихся в растворе:



Суммарное уравнение процесса, протекающего при работе элемента Даниэля-Якоби можно получить, сложив уравнение анодного и катодного процесса:



Элемент Даниэля-Якоби можно записать также следующим образом:¹



Стандартную ЭДС – E^0 гальванического элемента можно рассчитать по разности стандартных электродных потенциалов электродов (катода и анода):

¹ При схематической записи границу раздела между проводником 1-го рода и проводником 2-го рода обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между проводниками 2-го рода – двумя чертами.

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0}^0 - E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}^0}^0 = +0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В.}$$

В отличие от элемента Вольта элемент Даниэля-Якоби является обратимым. Пропуская ток от внешнего источника в обратном направлении, можно привести элемент в исходное состояние.

Типы гальванических элементов

1. Элементы с разнородными электродами, например, элемент Вольта, элемент Даниэля-Якоби.

2. Концентрационные элементы. Например, если один медный электрод погружен в концентрированный раствор сульфата меди, а другой в разбавленный, то при замыкании цепи, медь будет растворяться с электрода, находящегося в разбавленном растворе (анод), и осаждаться на другом электроде (катоде) – рис.8.

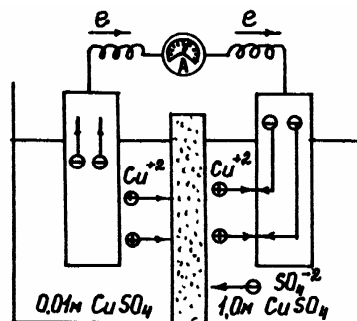


Рис. 8. Концентрационный гальванический элемент

3. Термогальванический элемент представляет из себя электроды из одного и того же металла, имеющие разную температуру, погруженные в электролит одинакового состава. Эти элементы менее изучены, хотя они могут возникать в теплообменниках, паровых котлах и аналогичном оборудовании.

Как уже было отмечено ранее, гальванические элементы делят на необратимые (первичные) и обратимые (вторичные). Вторичные элементы можно заряжать путем пропускания тока в обратном направлении. Такие гальванические элементы называют аккумуляторами.