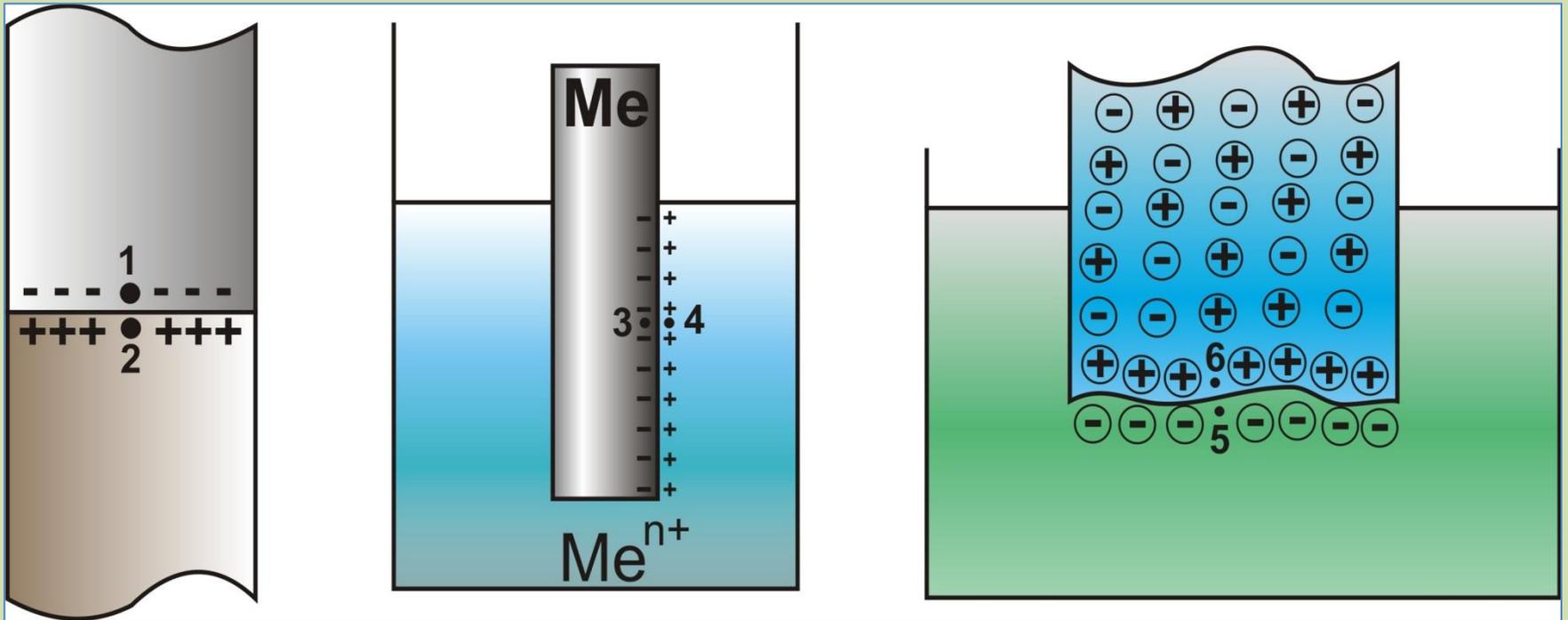


ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Захарова Екатерина
Константиновна,
кандидат химических наук,
доцент кафедры химии

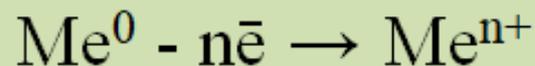
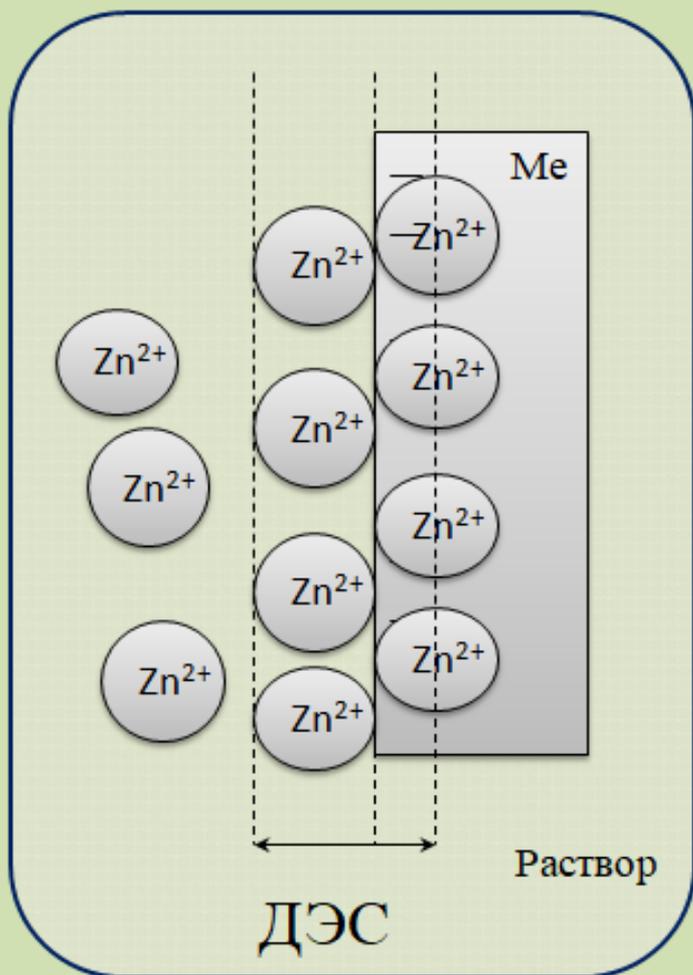
ВОЗНИКНОВЕНИЕ СКАЧКА ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ ФАЗ



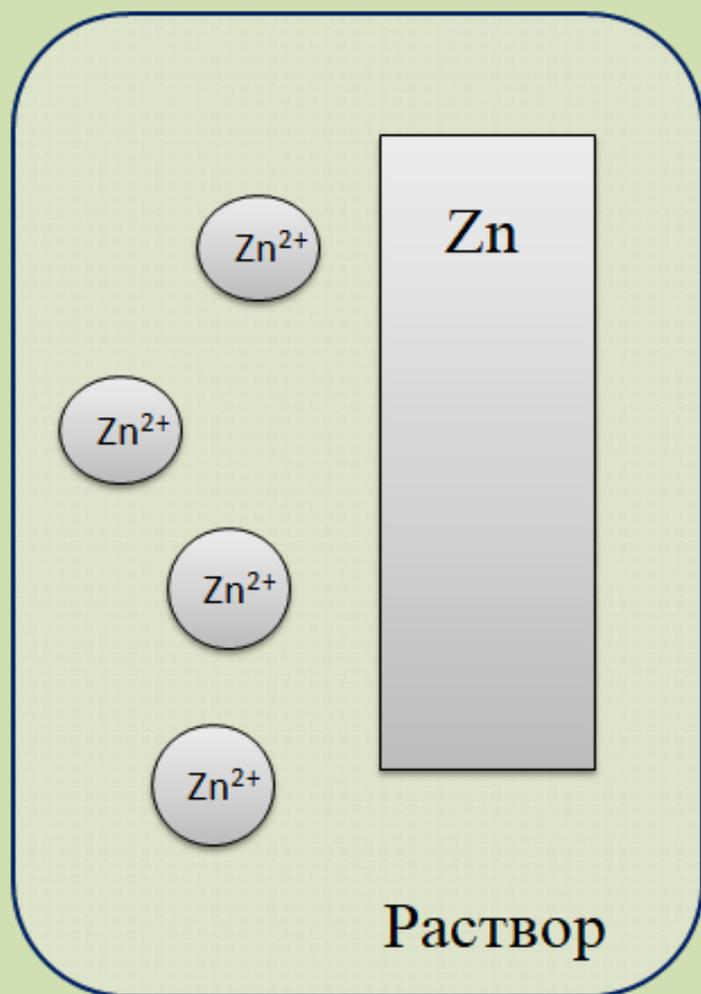
Двойной электрический слой на границах:

а) металл / металл; б) металл / раствор; в) раствор / раствор.

МЕХАНИЗМ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ



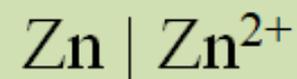
При погружении металла в раствор, содержащий ионы этого же металла, на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой и возникает скачок равновесного потенциала, который называют электродным потенциалом.



Полученную систему
(металл + раствор)
называют электродом и
обозначают:



или



МЕХАНИЗМ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

При погружении металла в раствор его одноименной соли, в системе металл – раствор устанавливается равновесие:



Данная реакция называется *электродной реакцией*.

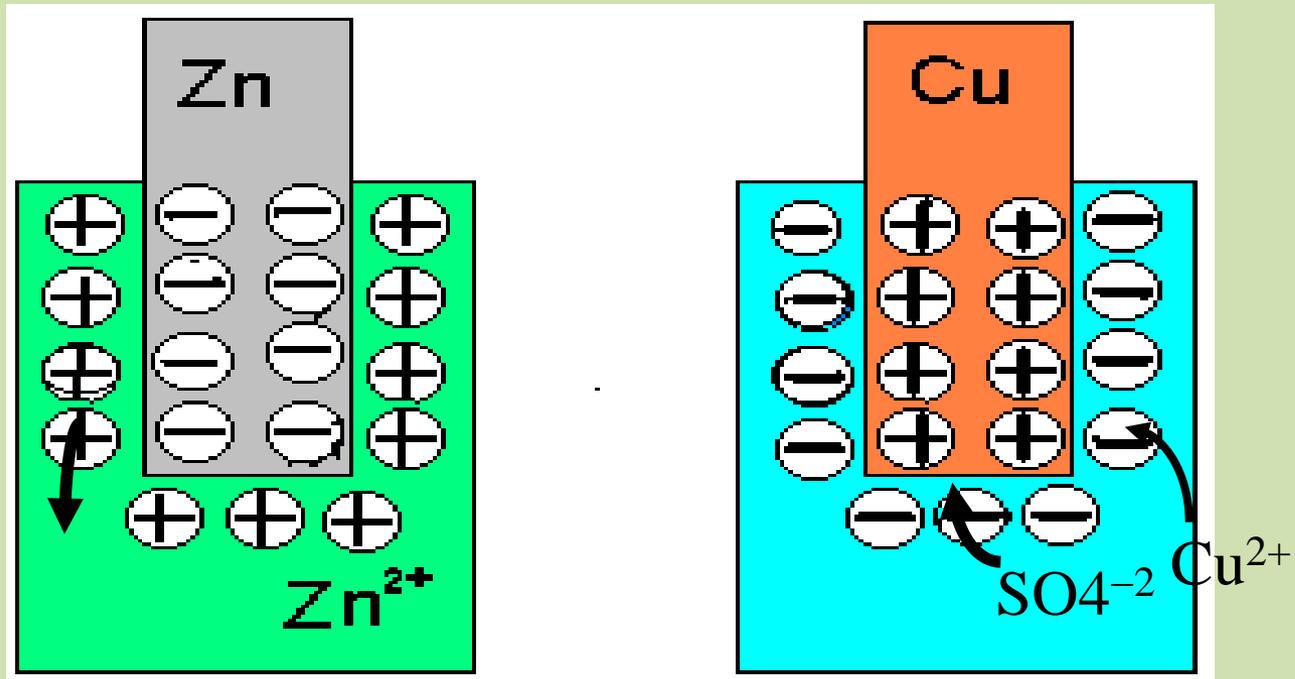
Ионы Me^{n+} – потенциалопределяющими ионами (п. о. и.).

ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

ДЭС образуется:

а) за счет выхода ионов из металла

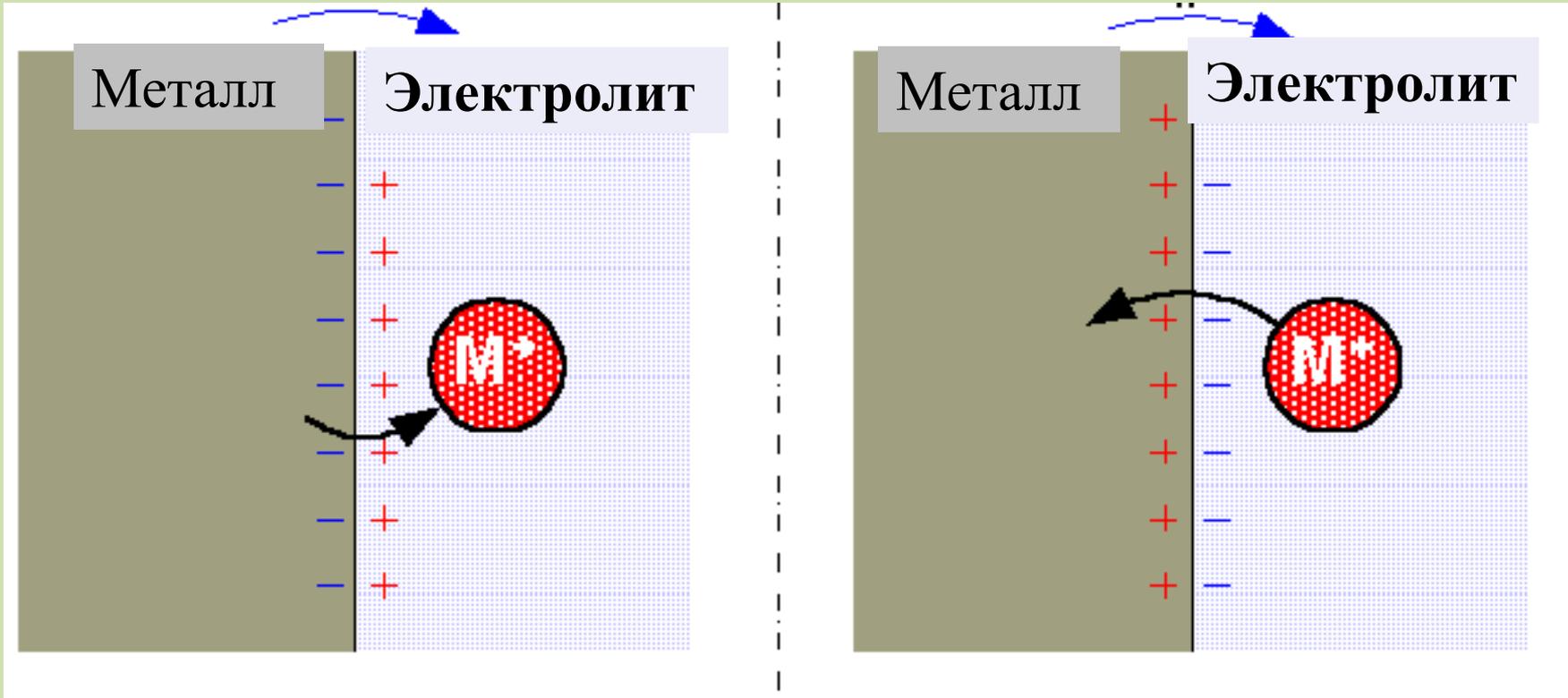
б) за счет адсорбции ионов на поверхности металла



ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

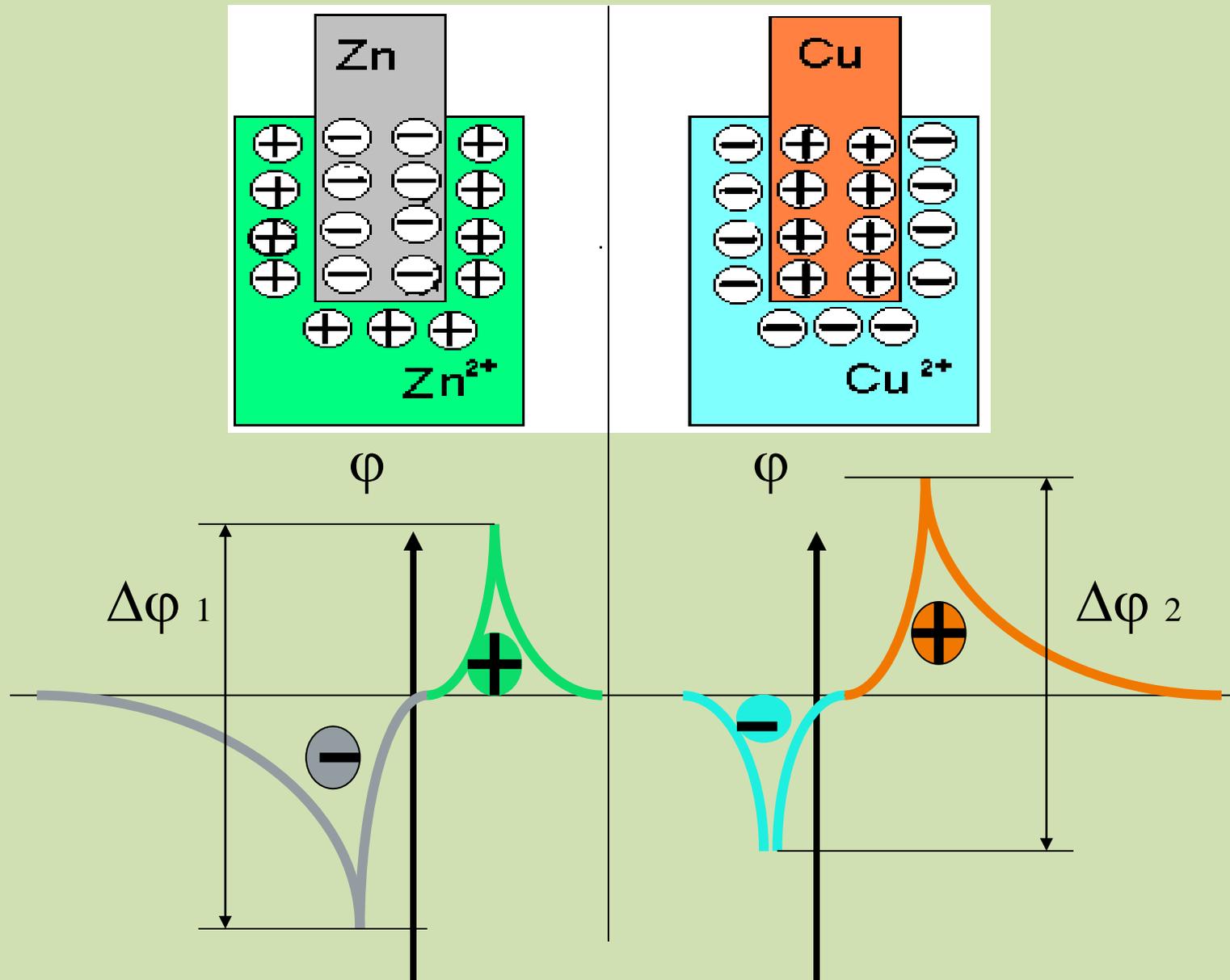
$$\Delta\phi < 0$$

$$\Delta\phi > 0$$

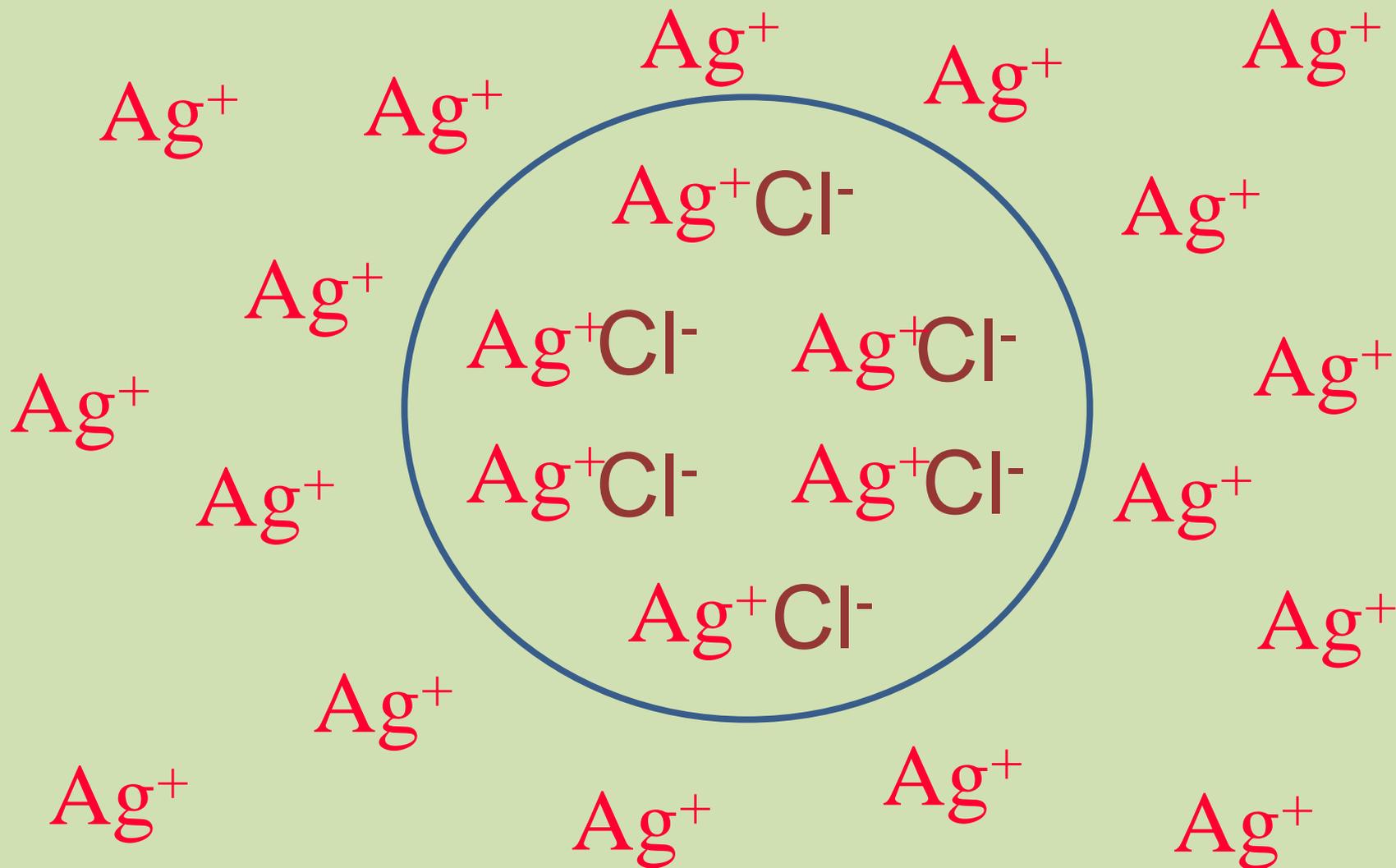


Me:	Li	Al	Fe	Pb	H	Ag/AgCl	Cu	Ag	Pt	Au
φ / В	-3.0	отриц.			0	0.222	полож.			1.68

РАЗНОСТЬ ЗАРЯДОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ОБУСЛОВЛИВАЕТ СКАЧОК ПОТЕНЦИАЛА



ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ



ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ВЕЛИЧИНУ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Природа металла: чем большей химической активностью обладает металл, тем легче он растворяется, тем *отрицательнее потенциал*

Концентрация ионов металла в растворе: чем больше концентрация катионов в растворе, тем *положительнее потенциал*

Температура: с повышением температуры потенциал становится более *положительным*

Потенциалы

	<i>электродный</i>	<i>диффузный</i>	<i>мембранный</i>	<i>окис/восстан</i>
<i>Причины возникновения</i>	<i>Переход ионов из Me в r-r его соли</i>	<i>Различие в скорости диффузии катионов и анионов</i>	<i>Избирательная проницаемость мембран</i>	<i>Перенос e с окисленной на восстановленную форму</i>
<i>Влияние различных факторов</i>	<i>Конц. ионов, природа Me, температура</i>	<i>Разность концент, скорость ионов</i>	<i>Конц. ионов, проницае-мость мембр.</i>	<i>pH, $C_{ox}/C_{red} \cdot t$</i>
<i>Колич. характеристика. Уравнение Нерста</i>	$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^+}$			

УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА

$$\varphi_{Me^{n+}|Me} = \varphi^{\circ}_{Me^{n+}|Me} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{Me^{n+}}$$

$\varphi (Me^{n+}, Me)$ – электродный потенциал металла Me в растворе, содержащем катионы Me^{n+} , **Вольт**

$\varphi^{\circ} (Me^{n+}, Me)$ – стандартный электродный потенциал, **Вольт**

R – универсальная газовая постоянная, Дж\моль·К

T – абсолютная температура, К

n – число электронов, участвующих в электродном процессе,

F – постоянная Фарадея,

a – активность ионов металла в растворе (для разбавленных растворов ее заменяют на концентрацию c), **моль/дм³**

УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА

$$\varphi_{Me | Me^{n+}} = \varphi^{\circ}_{Me | Me^{n+}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{Me^{n+}}$$

Стандартный электродный потенциал φ° - это потенциал электрода при стандартных условиях:

- $T = 298 \text{ К}$;
- активности всех потенциалопределяющих ионов равны 1 моль/дм^3 .

Электрохимический ряд напряжений металлов

$-e$	Li	K	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	(H ₂)	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
	-3,02	-2,91	-2,84	-2,84	-2,38	-2,38	-1,05	-1,05	-0,74	-0,74	-0,40	-0,40	-0,23	-0,23	-0,13	-0,13	0,00	0,00	+0,34	+0,34	+0,85	+0,85	+1,50
	-2,93	-2,93	-2,89	-2,89	-2,71	-2,71	-1,66	-1,66	-0,76	-0,76	-0,44	-0,44	-0,28	-0,28	-0,14	-0,14	0,00	0,00	+0,80	+0,80	+1,20	+1,20	
	Активные							Средней активности											Благородные				

Уменьшение химической активности металла

Увеличение потенциала

Усиление окислительных свойств

Типы электродов

```
graph TD; A[Типы электродов] --- B[Электроды I рода]; A --- C[Электроды II рода]; A --- D[Окислительно-восстановительные электроды];
```

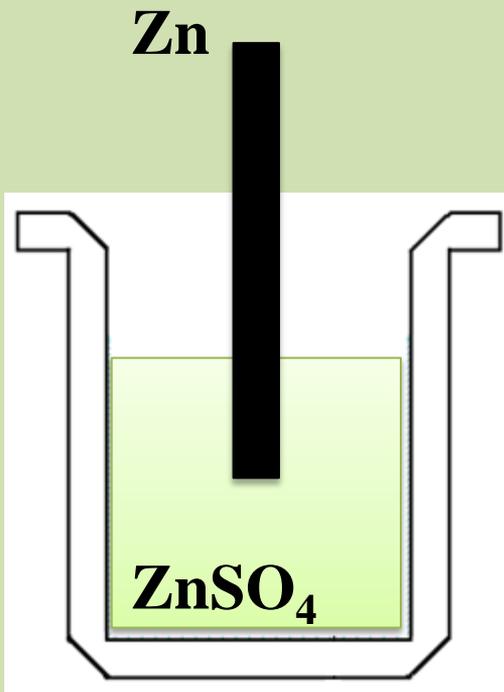
Электроды I рода

Электроды II рода

Окислительно-
восстановительные
электроды

Электрод I рода

представляет собой металл, погруженный в раствор соли, содержащей ионы этого же металла:

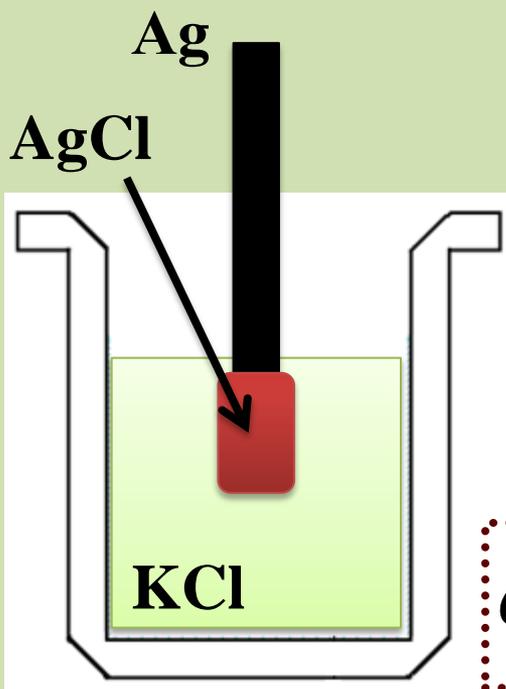


- Условная запись:
$$\mathbf{Zn \mid Zn^{2+}}$$
- Электродная реакция:
$$\mathbf{Zn^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow Zn^0}$$
- Уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}} = \varphi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a(\text{Zn}^{2+})$$

Электрод II рода

система, в которой металл покрыт слоем труднорастворимой соли и погружен в раствор, содержащий анионы этой соли:



- Условная запись:
 $\text{Ag, AgCl} \mid \text{Cl}^-$
- Электродная реакция:
 $\text{AgCl} \downarrow + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$
- Уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Ag, AgCl} / \text{KCl}} = \varphi_{\text{Ag, AgCl} / \text{KCl}}^0 - 0,059 \cdot \lg c(\text{Cl}^-)$$

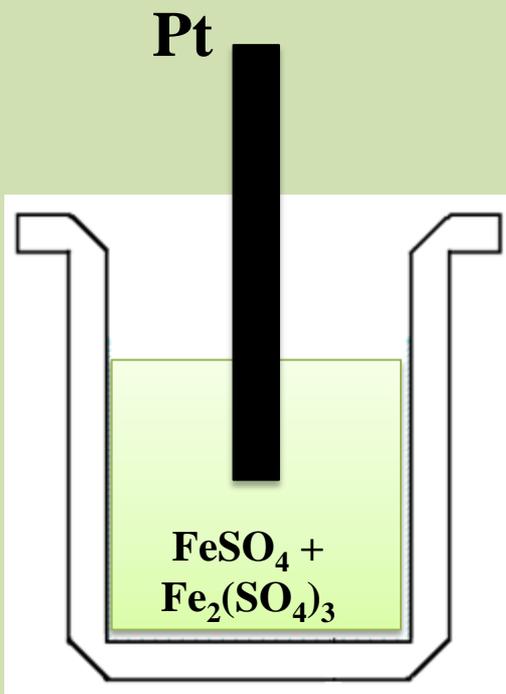
Хлорсеребряный электрод – электрод сравнения



В насыщенном растворе KCl при температуре $25^{\circ}C$
потенциал хлорсеребряного электрода $\phi = 0,22\text{ В}$

Окислительно-восстановительный электрод

система, в которой инертный металл (Pt, Au) погружен в раствор, содержащий ионы в разных степенях окисления:



- Условная запись:
 $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$
- Электродная реакция:
 $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$
- Уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C(\text{Fe}^{3+})}{C(\text{Fe}^{2+})}$$

Электрод I рода

$$\varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0 = \varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a(Zn^{2+})$$

Электрод II рода

$$\varphi_{Ag,AgCl/KCl} = \varphi_{Ag,AgCl/KCl}^0 - 0,059 \cdot \lg c(Cl^-)$$

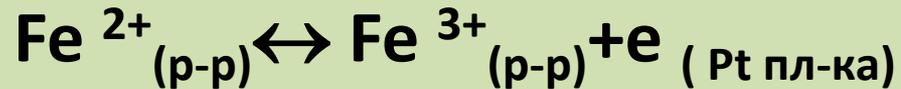
Окислительно-восстановительный электрод

$$\varphi_{Fe^{3+},Fe^{2+}} = \varphi_{Fe^{3+},Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{c(\text{окисл.})}{c(\text{восст.})}$$

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$$



Окислительно-восстановительные потенциалы



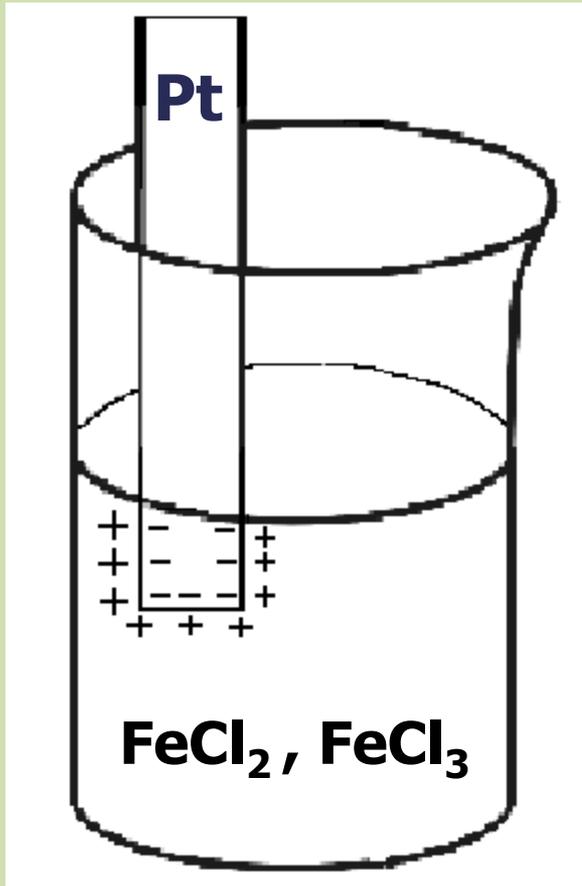
Red - восстановленная форма

Ox – окисленная форма

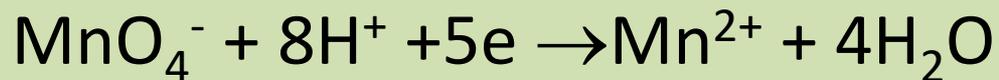
Уравнение Нернста-Петерса:

$$E_{\text{ок. ф./в.ф.}} = E^0_{\text{ок. ф./в.ф.}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{окисл. ф-ма}}}{C_{\text{восст. ф-ма}}}$$

Стандартный ОВ потенциал



Если составить ГЭ из $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ и $(\text{Pt}), \text{H}_2 | 2\text{H}^+$, то стандартный ОВ потенциал = +1,51 В.



$$a(\text{MnO}_4^-) = a(\text{Mn}^{2+}) = 1 \text{ моль/л}$$

$$a(\text{H}^+) = 1 \text{ моль/л}$$

В реальных условиях расчет ОВ потенциала системы MnO_4^-/Mn^{2+} производится по уравнению Нернста-Петерса:

$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = 1,51 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Гальванический элемент – это электрохимическая система, состоящая из двух электродов любого типа и в которой *самопроизвольно* протекает окислительно-восстановительная реакция, энергия которой преобразуется в электрическую энергию.

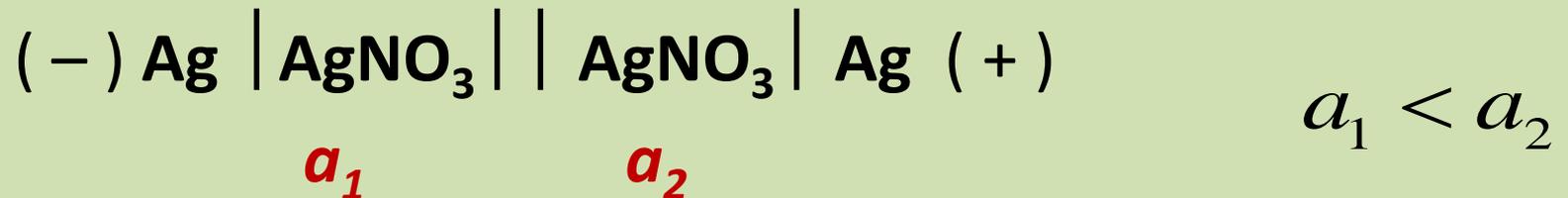
Гальванические элементы – химические источники тока!

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ (ГЭ):

- ✓ *электрохимические* – источником электрической энергии является химическая реакция.
- ✓ *концентрационные* – источником электрической энергии служат процессы выравнивания концентраций растворов.

Концентрационные ГЭ

– это система из двух одинаковых электродов с разными активностями (концентрациями) растворов.



ЭДС зависит от разности активностей растворов:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

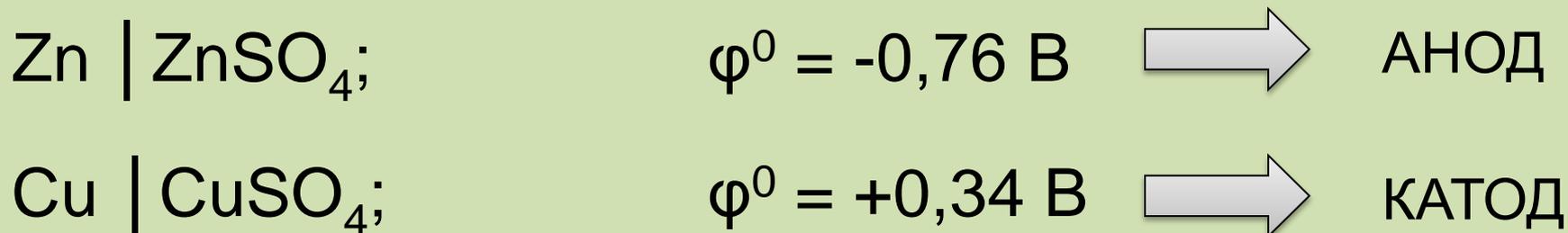
т.к. $E^0 = 0$

ПРАВИЛО ЗАПИСИ ГЭ:

Слева всегда пишется электрод с *меньшим* стандартным потенциалом, этот электрод называется **АНОДОМ** (А) и на нем происходит процесс *окисления* (-e).

Справа пишется электрод с *большим* стандартным потенциалом, этот электрод называется **КАТОДОМ** (К) и на нем происходит процесс *восстановления* (+e).

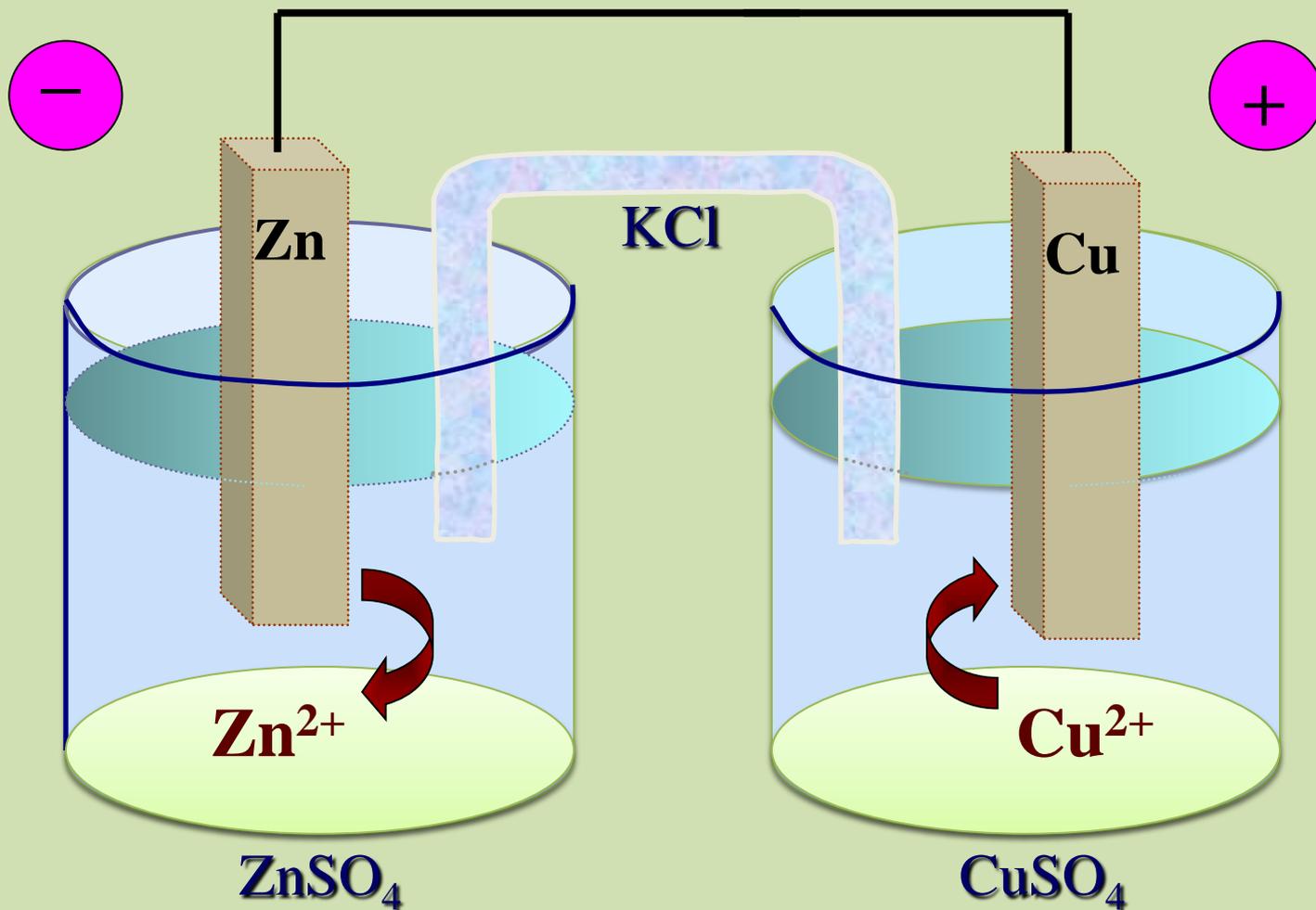
Например: Привести схему ГЭ, составленного из двух электродов I рода: цинкового и медного.



Роль солевого мостика:

- препятствует смешению растворов;
- способствует сообщению растворов.

$2\bar{e}$



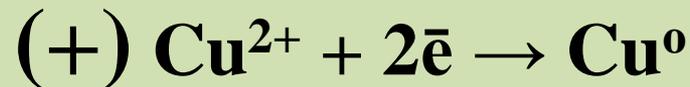
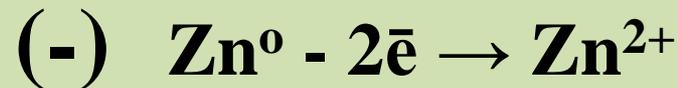
Условная запись ГЭ:



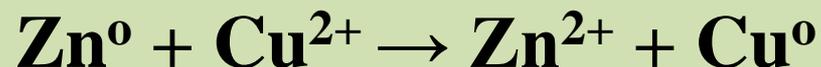
ИЛИ



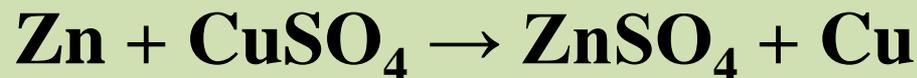
Реакции, протекающие на электродах:



Суммарная токообразующая реакция:



или



ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

РАСЧЕТ ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Электродвижущая сила (ЭДС) –

**это разность электродных потенциалов
катода и анода в разомкнутом ГЭ**

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$$

$$E > 0$$

РАСЧЕТ ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА МОЖНО ВЫПОЛНИТЬ ДВУМЯ ПУТЯМИ:

1. Рассчитать по уравнению Нернста электродные потенциалы *каждого электрода*, входящего в ГЭ. Затем вычислить ЭДС по формуле: $E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$
2. Рассчитать ЭДС по уравнению Нернста *для суммарной токообразующей реакции*, протекающей при работе ГЭ.

СПЛАВЫ МЕТАЛЛОВ В СТОМАТОЛОГИИ

1. Сплавы благородных металлов

1.1. Сплавы золота, платины и палладия

1.2. Сплавы серебра и палладия

2. Сплавы неблагородных металлов

2.1. Нержавеющая сталь

2.2. Кобальтохромовые сплавы

2.3. Никелехромовые сплавы

2.4. Сплавы титана

2.5. Сплавы припоев

2.6. Флюсы

2.7. Стоматологическая амальгама



БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ