

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Захарова Екатерина
Константиновна,
кандидат химических наук,
доцент кафедры химии

КОНДУКТОМЕТРИЯ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ - это способность растворов электролитов проводить электрический ток за счет движения ионов, на которые распадается электролит при диссоциации.

u_+ и u_- - скорость движения катиона и аниона
(приведены в справочниках).

Скорость движения ионов зависит от:

- 1. Размеров иона:** чем больше эффективный радиус иона, тем больше скорость (по таблице Менделеева в группах сверху вниз эффективный радиус иона увеличивается) (исключения ионы H^+ и OH^-).
- 2. Заряда иона:** при \uparrow заряда, скорость движения \uparrow
- 3. Природы растворителя:** с \uparrow вязкости растворителя, скорость движения \downarrow .
- 4. Температуры:** с \uparrow T, скорость движения \uparrow

УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ (κ)

это электрическая проводимость раствора, помещенного между 2 электродами площадью 1 см^2 на расстоянии 1 см .

$$\kappa = K \cdot L, \quad [\text{См/см}]$$

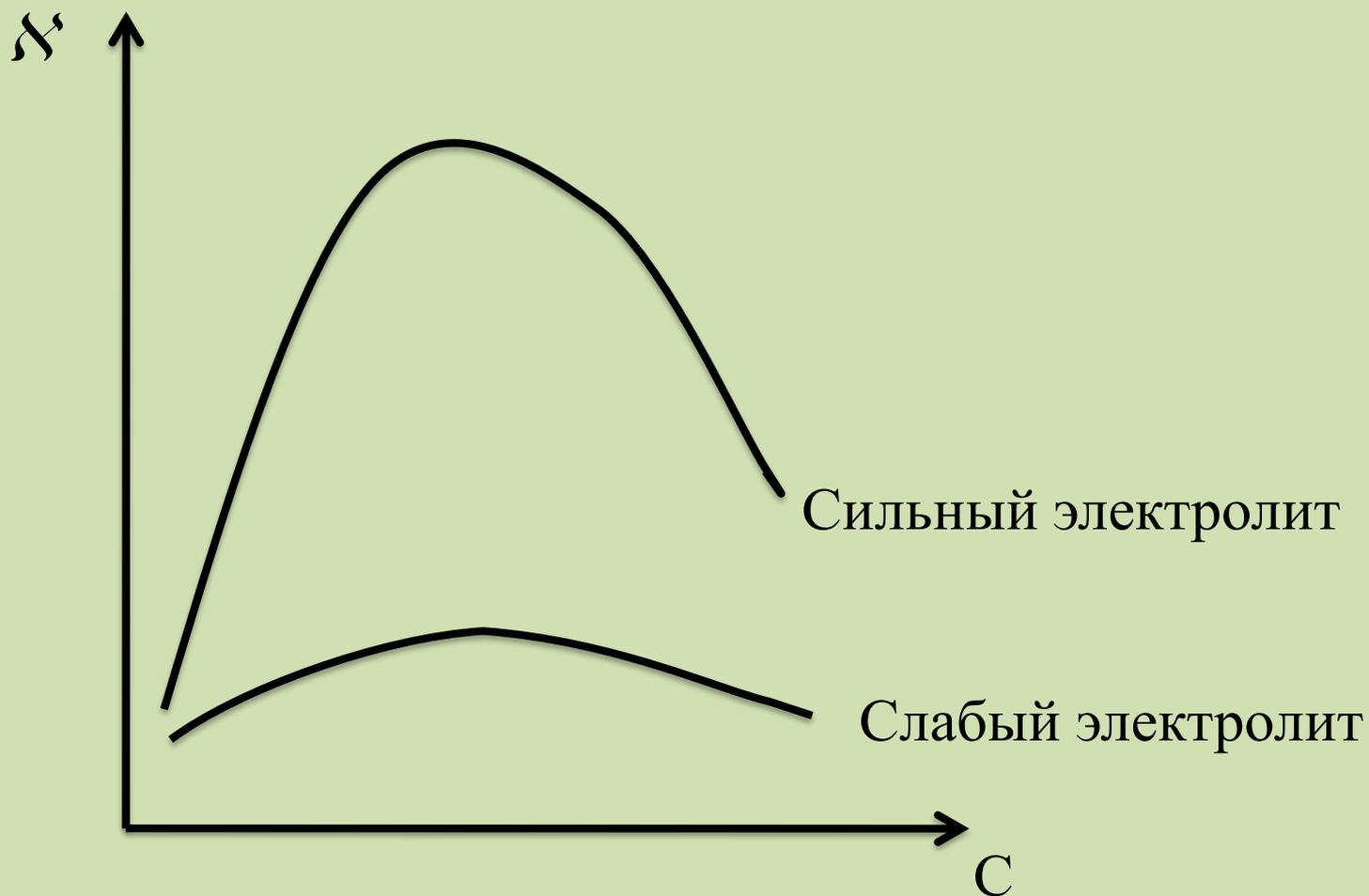
K – константа кондуктометра, см^{-1}

L – электрическая проводимость раствора, См (сименс)

Удельная электрическая проводимость зависит от:

- **температуры:** при $\uparrow t^0$, $\kappa \uparrow$.
- **природы растворенного вещества и растворителя:** при \uparrow концентрации и ν ионов, $\kappa \uparrow$
- **концентрации:** в разбавленных растворах \uparrow , в концентрированных \downarrow

ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ РАСТВОРОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ



МОЛЯРНАЯ (ЭКВИВАЛЕНТНАЯ) ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ (λ)

это электрическая проводимость раствора, содержащего 1 моль вещества при расстоянии между электродами 1 см.

$$\lambda = \kappa \frac{1000}{C},$$

$$\left[\frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{моль}} \right]$$

Зависимость λ от концентрации описывается законом Кольрауша:

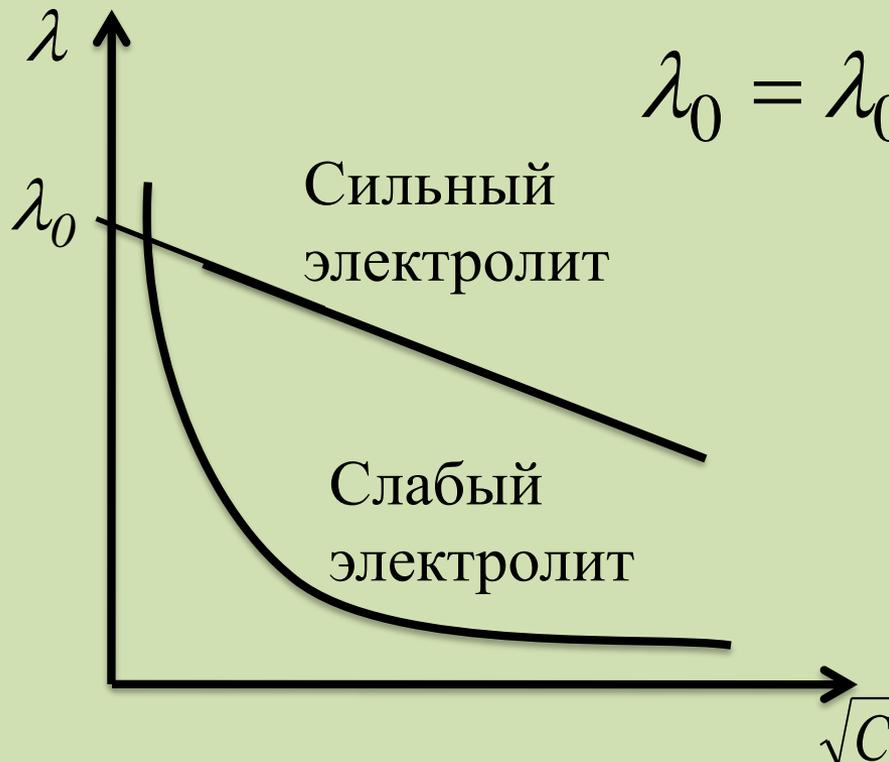
$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C}$$

λ_0 – предельная молярная проводимость электролита или проводимость при бесконечном разбавлении, См·см²/моль

A – эмпирический коэффициент.

$$\lambda_{0+} \quad \text{и} \quad \lambda_{0-}$$

- предельная подвижность катиона и аниона, См·см²/моль,



$$\lambda_0 = \lambda_{0+} + \lambda_{0-}$$

1. Для **сильных** электролитов: λ_0 можно определить по графику или рассчитать;
2. Для **слабых** электролитов λ_0 только рассчитывается.

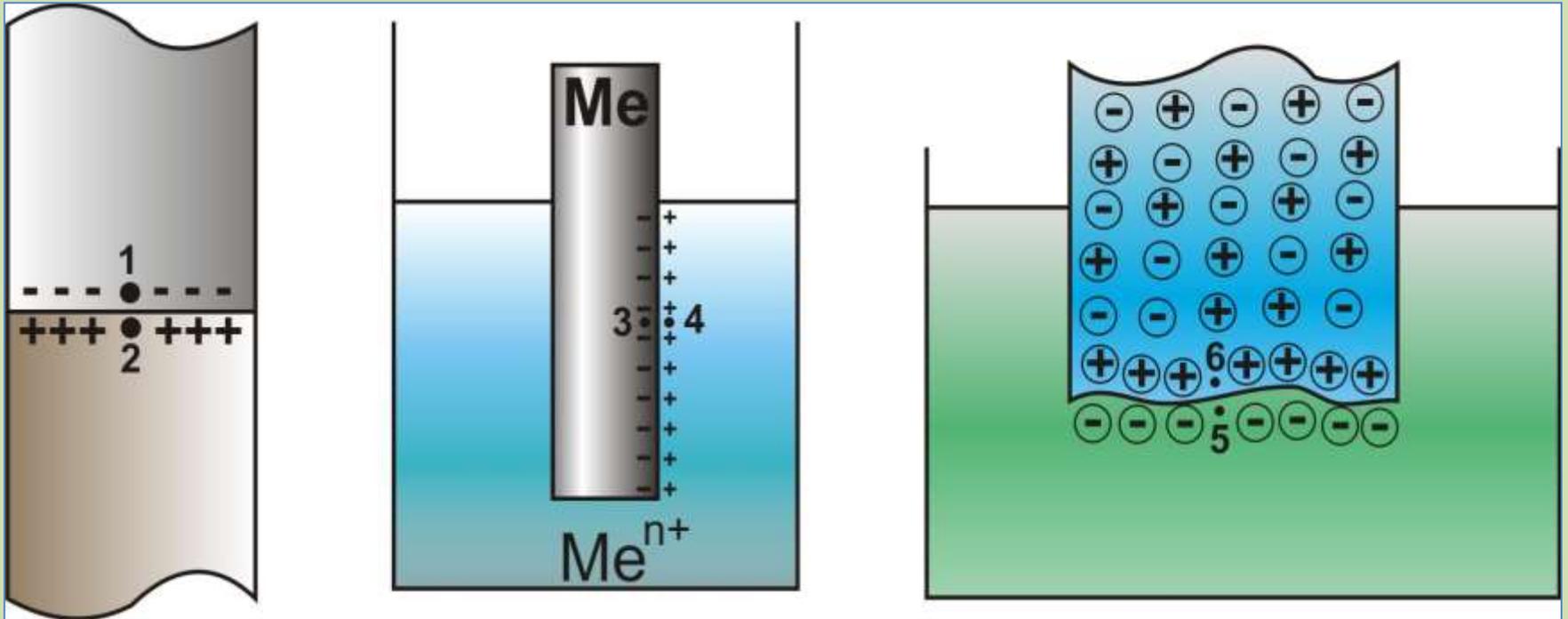
Для слабых электролитов:

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_0$$

Для сильных электролитов:

$$\lambda = \lambda_0$$

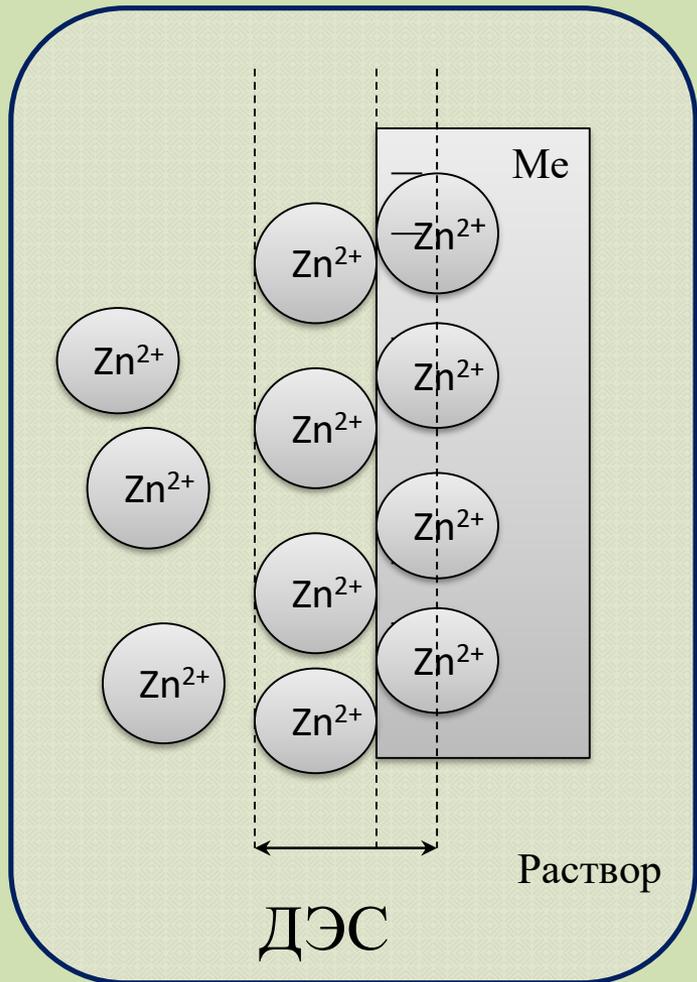
ВОЗНИКНОВЕНИЕ СКАЧКА ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ ФАЗ



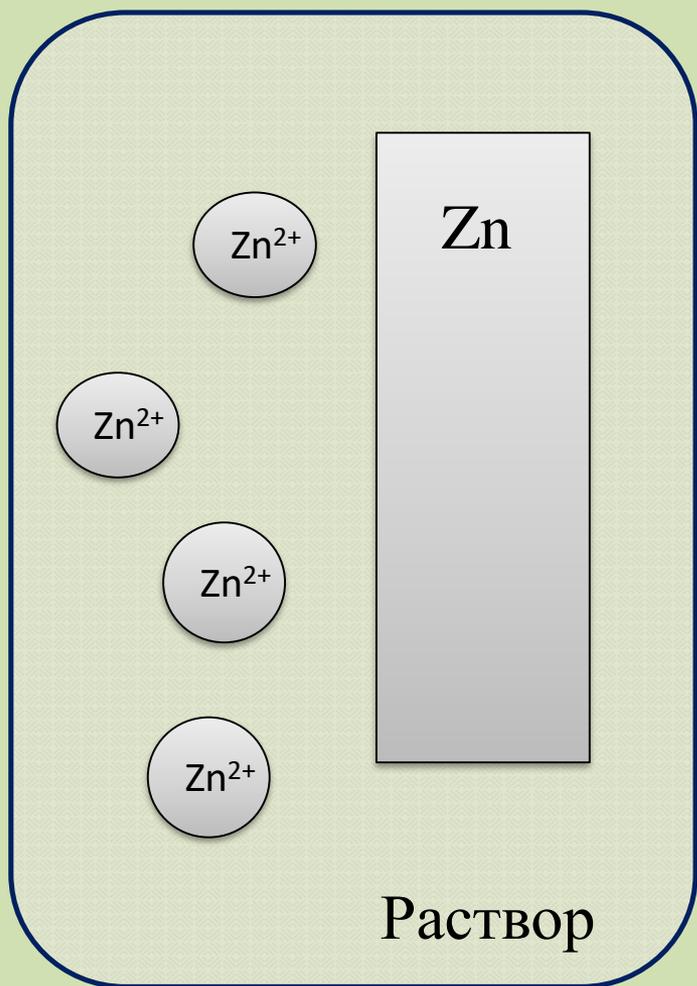
Двойной электрический слой на границах:

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*.

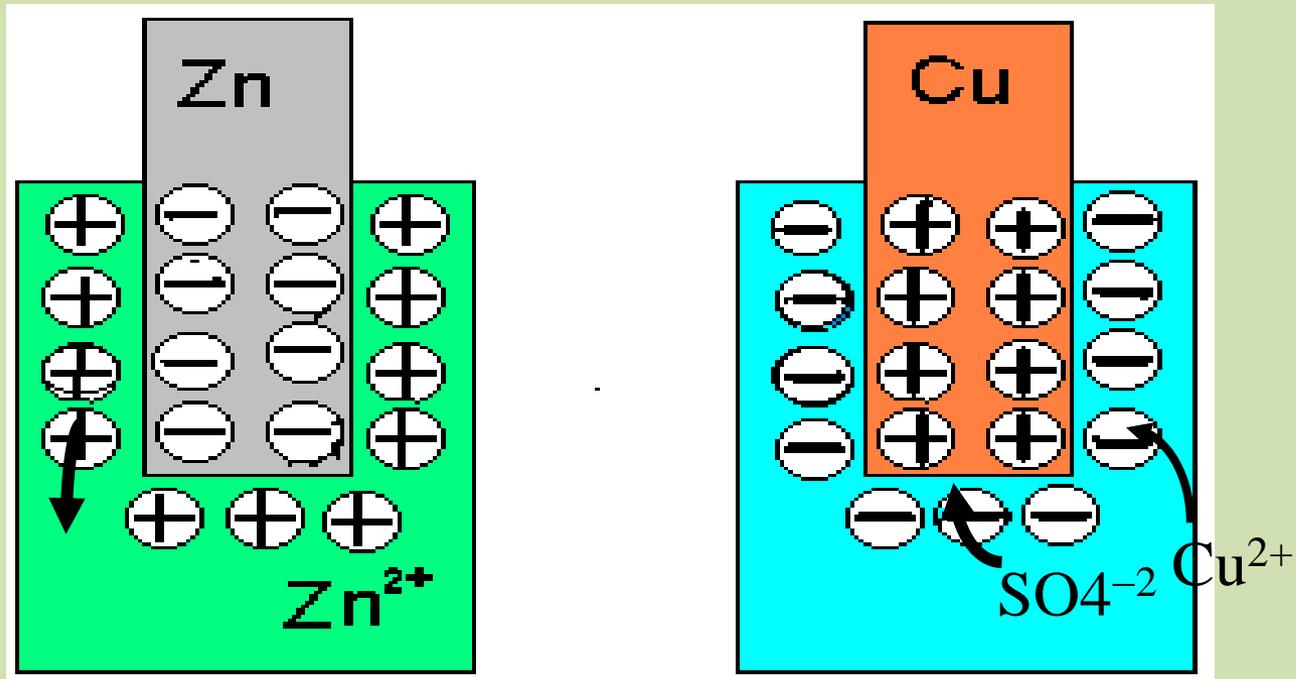
Ионы Me^{n+} – потенциалопределяющими ионами (п. о. и.).

ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

ДЭС образуется:

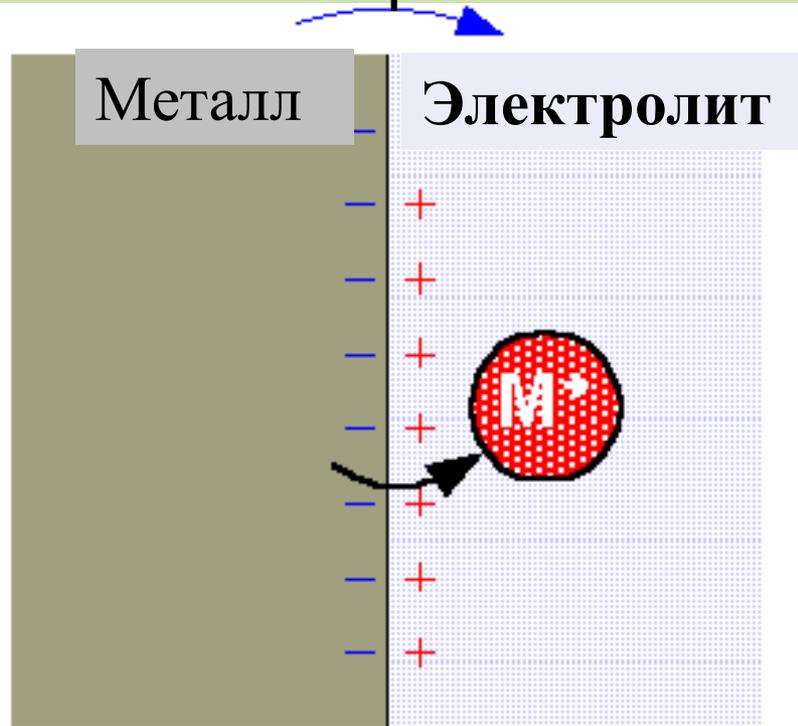
а) за счет выхода ионов из металла

б) за счет адсорбции ионов на поверхности металла

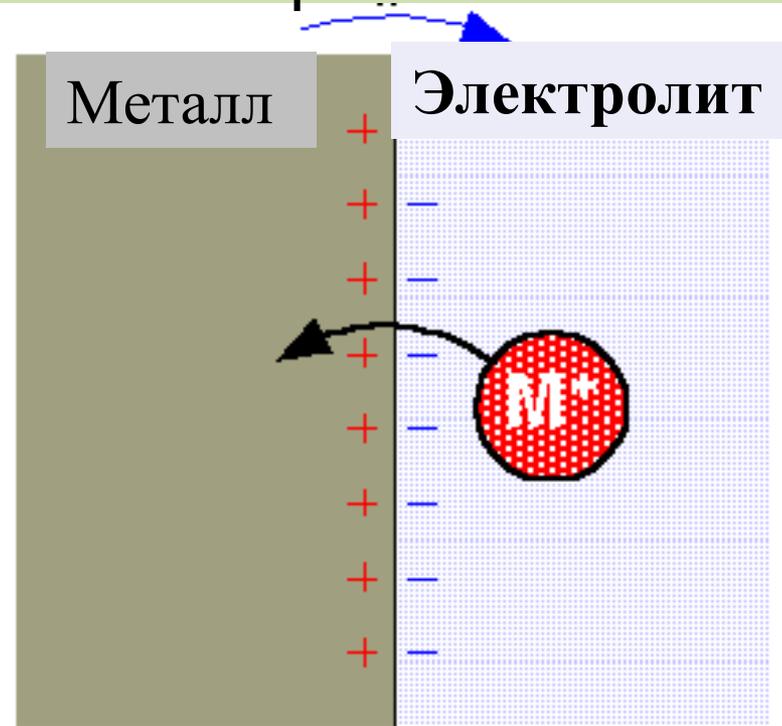


ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

$$\Delta\phi < 0$$

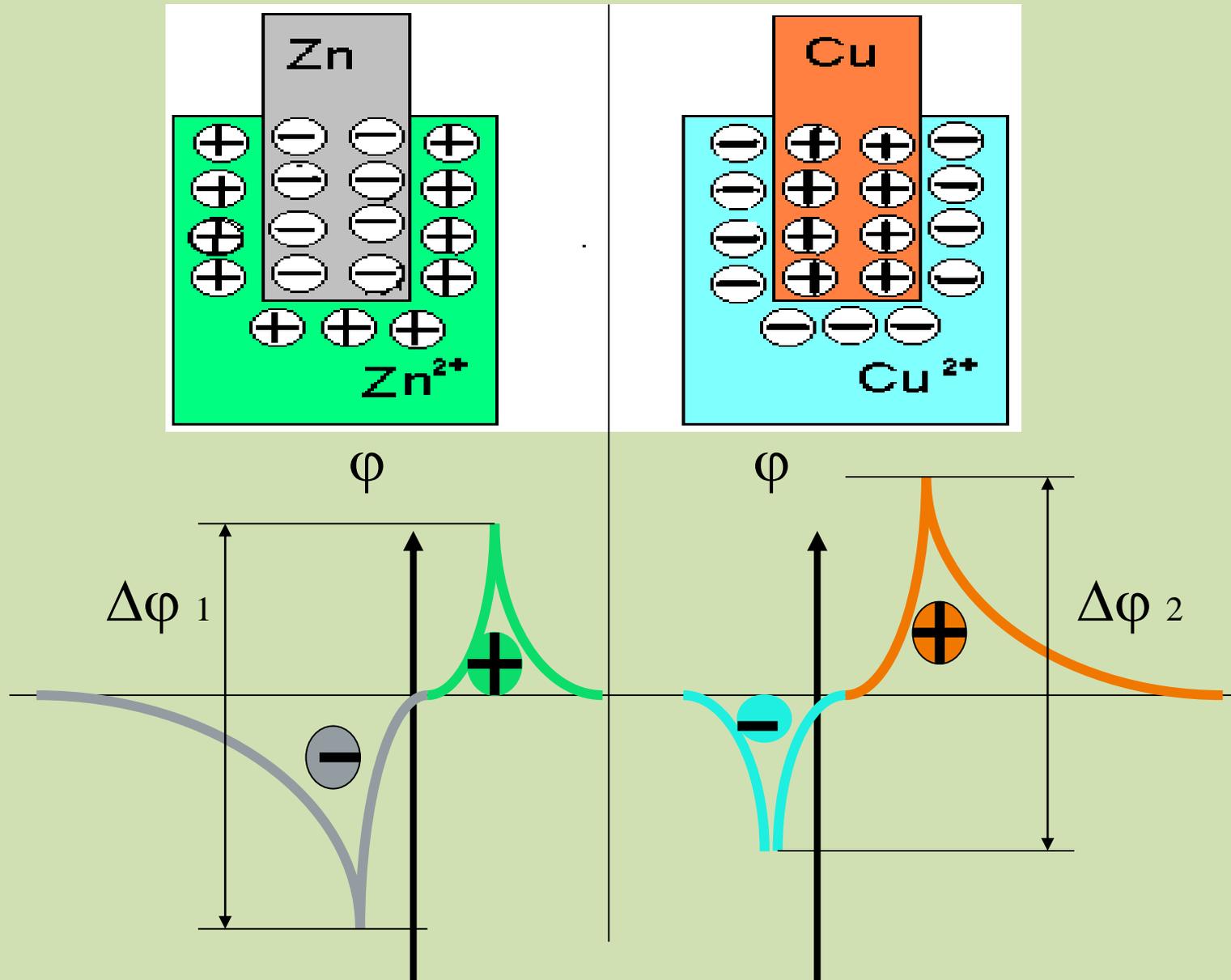


$$\Delta\phi > 0$$

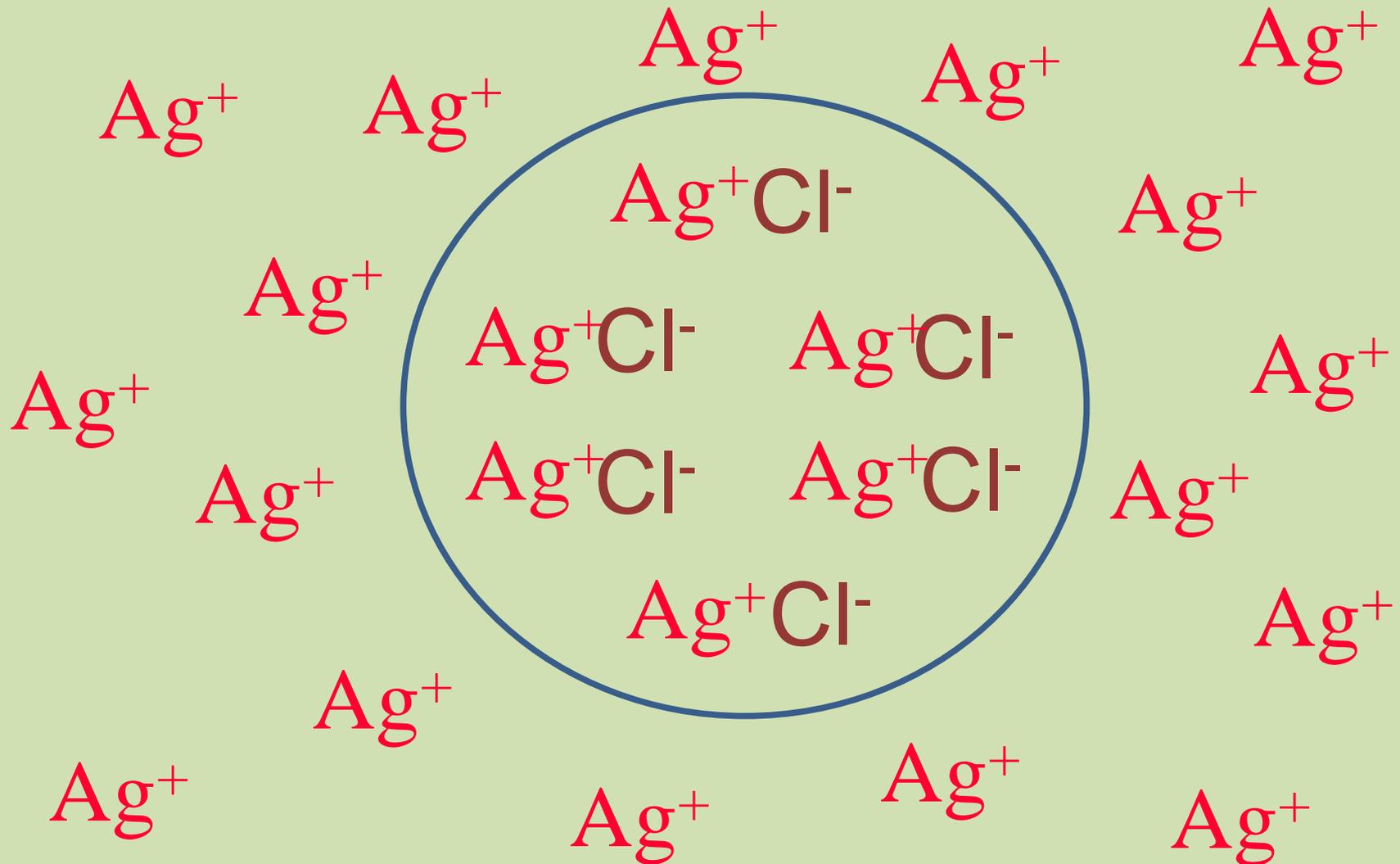


Me:	Li	Al	Fe	Pb	H	Ag/AgCl	Cu	Ag	Pt	Au
φ / В	-3.0	отриц.			0	0.222	полож.			1.68

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 р-р 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}·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 .

ТИПЫ ЭЛЕКТРОДОВ

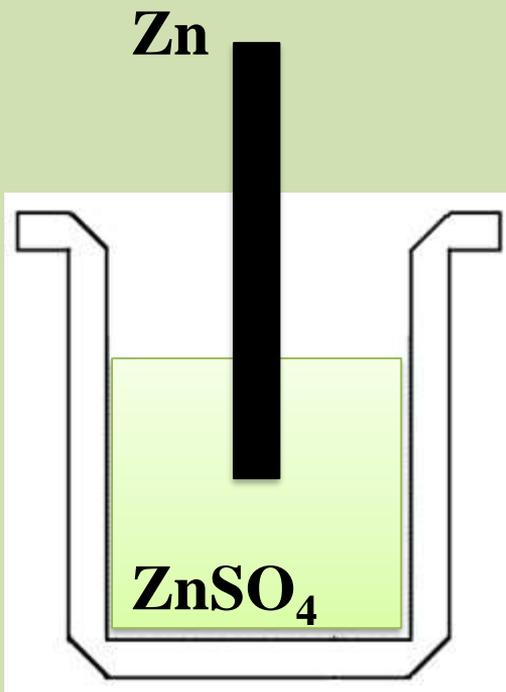
Электроды I рода

Электроды II рода

Окислительно-
восстановительные
электроды

Электрод I рода

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



- Условная запись:



- Электродная реакция:

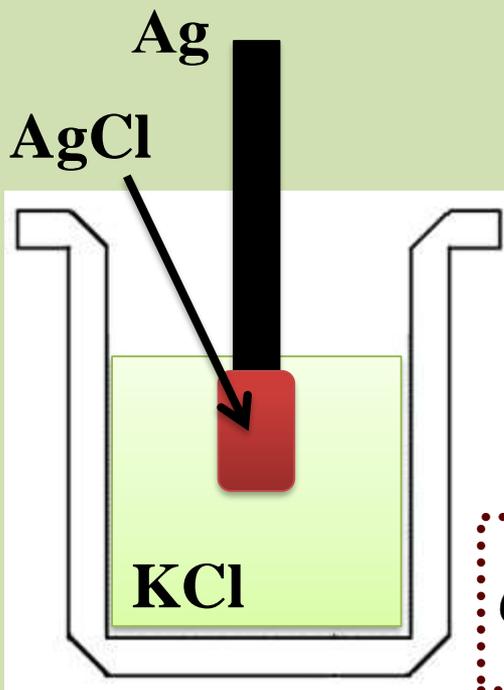


- Уравнение Нернста:

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

Электрод II рода

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



- Условная запись:



- Электродная реакция:



- Уравнение Нернста:

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

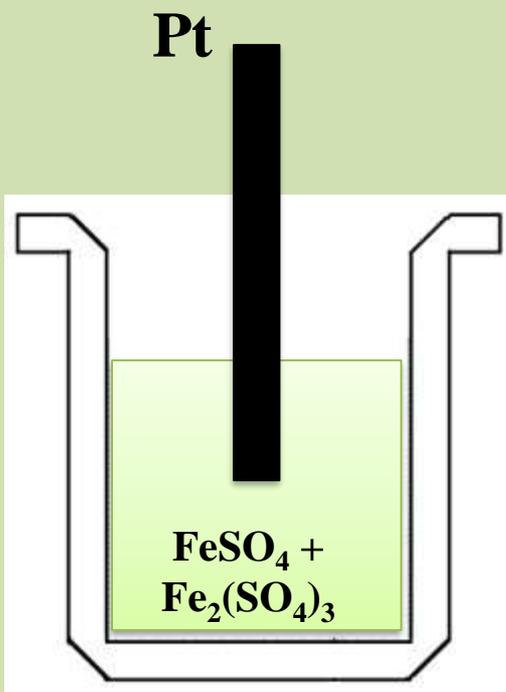
Хлорсеребряный электрод - электрод сравнения



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

Окислительно-восстановительный электрод

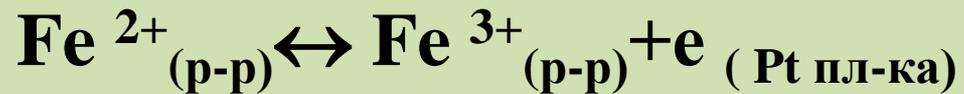
система, в которой инертный металл (Pt, Au) погружен в раствор, содержащий ионы в разных степенях окисления:



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

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

Окислительно-восстановительные потенциалы



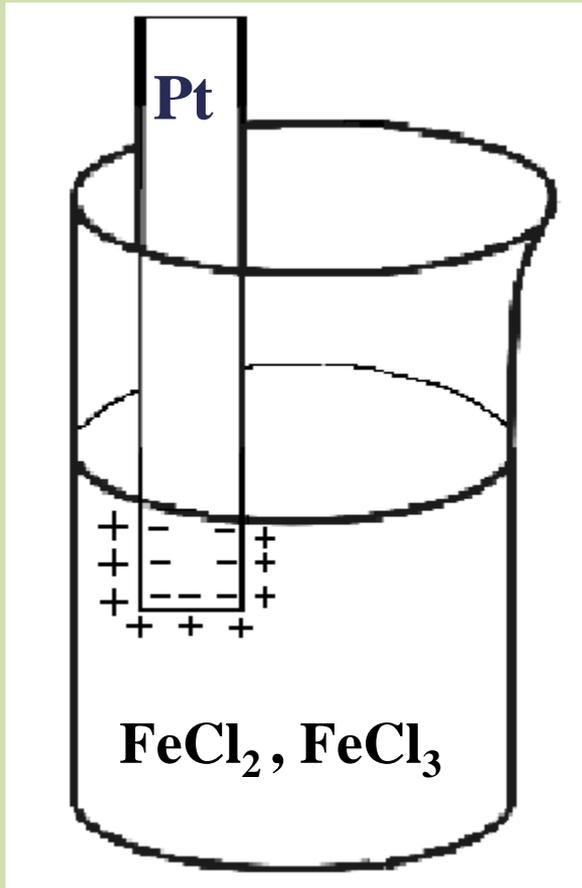
Red - восстановленная форма

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:

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

Пример

$$\mathbf{Co}^{3+} / \mathbf{Co}^{2+} \quad E_{(ок., в.)}^0 = 1,84 \text{ В}$$

$$\mathbf{Fe}^{3+} / \mathbf{Fe}^{2+} \quad E_{(ок., в.)}^0 = 0,77 \text{ В}$$



$$\Delta E = E_{ок.}^0 - E_{восс.}^0 = 1,84 - 0,77 = 1,07$$

$\Delta E > 0$, следовательно, реакция протекает
самопроизвольно слева направо

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):

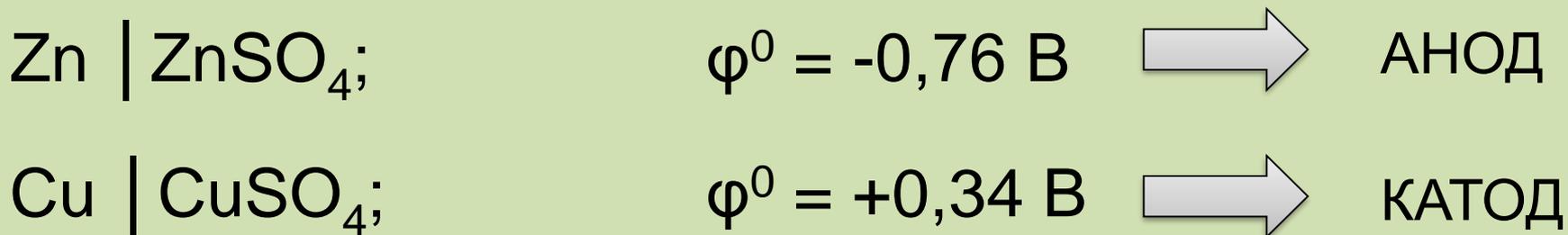
- ✓ *электрохимические* - источником электрической энергии является химическая реакция.
- ✓ *концентрационные* - источником электрической энергии служат процессы выравнивания концентраций растворов.

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).

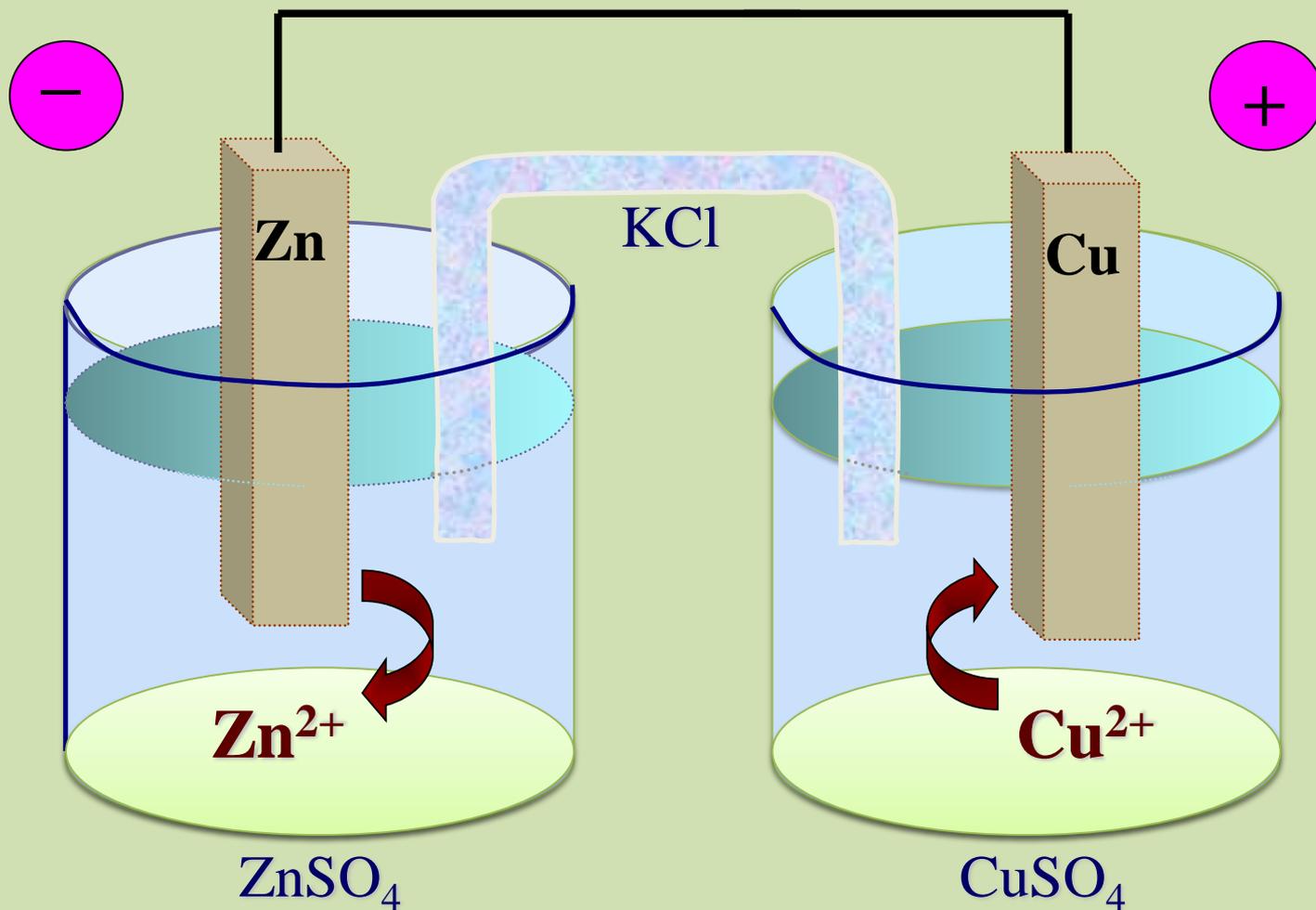
Например: Привести схему ГЭ, составленного из двух электродов I рода: цинкового и медного.



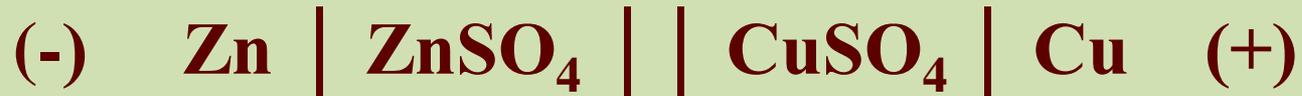
Роль солевого мостика:

- препятствует смешению растворов;
- способствует сообщению растворов.

$2\bar{e}$



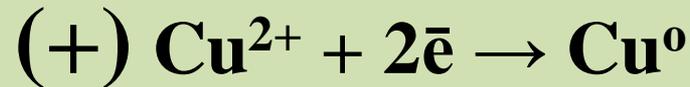
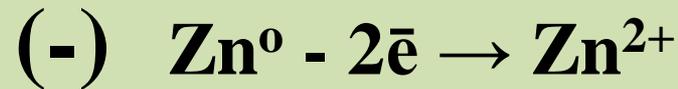
Условная запись ГЭ:



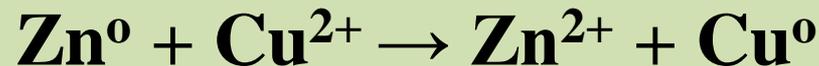
ИЛИ



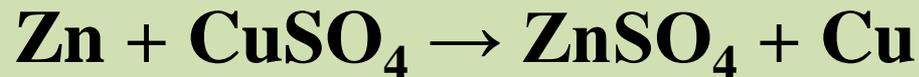
Реакции, протекающие на электродах:



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.

БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ