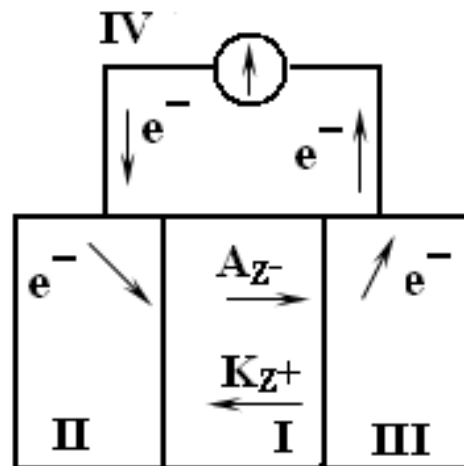
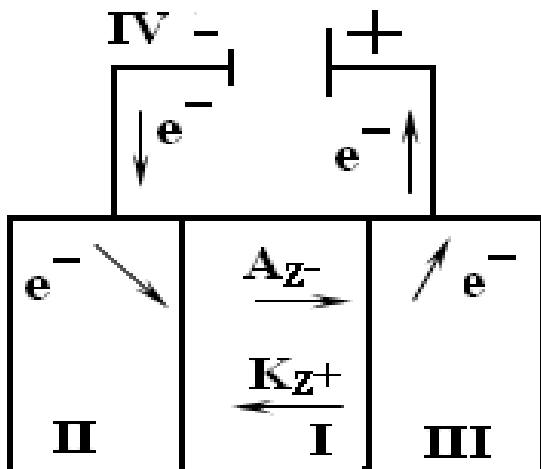


Электрохимия

Электрохимические системы



Скорость движения и подвижность ионов.

$$V_i = \frac{e \cdot Z_i}{R} \cdot \frac{\Delta U}{L}$$

e – элементарный электрический заряд;

Z_i – заряд иона;

ΔU – разность потенциалов между электродами;

L – расстояние между электродами.

$$U_i = \frac{E \cdot Z_i}{R}$$

Электрическая проводимость

Мерой способности веществ проводить электрический ток является электрическая проводимость L – величина, обратная электрическому сопротивлению R .

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \chi \frac{S}{l}$$

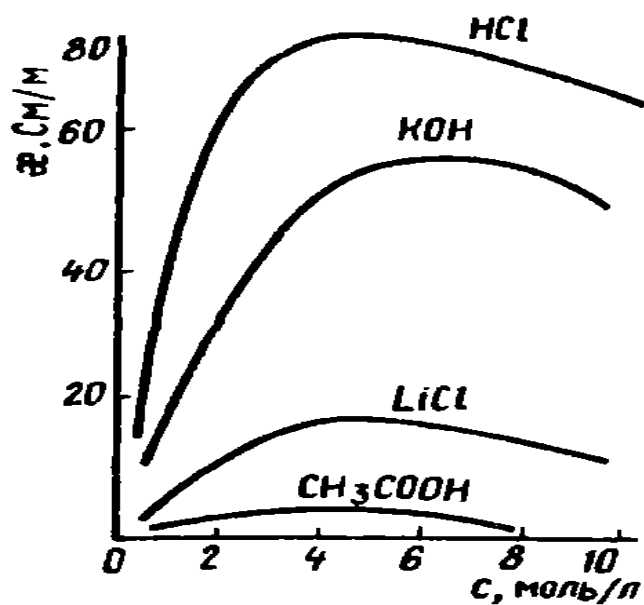
ρ – удельное сопротивление, ;

χ – удельная электрическая проводимость,

S – поперечное сечение проводника, м^2 ;

l – длина проводника, м;

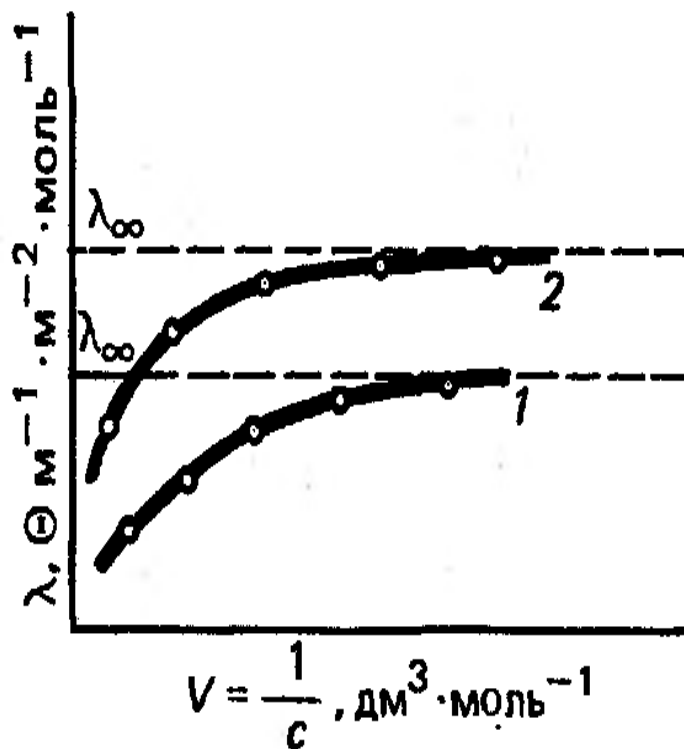
Удельная электрическая проводимость



$$\chi = 10^3 \cdot \alpha \cdot Z \cdot F \cdot c \cdot (U_K + U_A)$$

$$\chi_2 = \chi_1 \cdot [1 + \alpha_T (T_2 - T_1)]$$

Молярная электрическая проводимость



$$\lambda = \chi \cdot V = \frac{\chi}{c}$$

$$\lambda^{\infty} = Z \cdot F \cdot (U_{\text{K}}^{\infty} + U_{\text{A}}^{\infty})$$

$$Z \cdot F \cdot U_K^\infty = \lambda_K^\infty$$

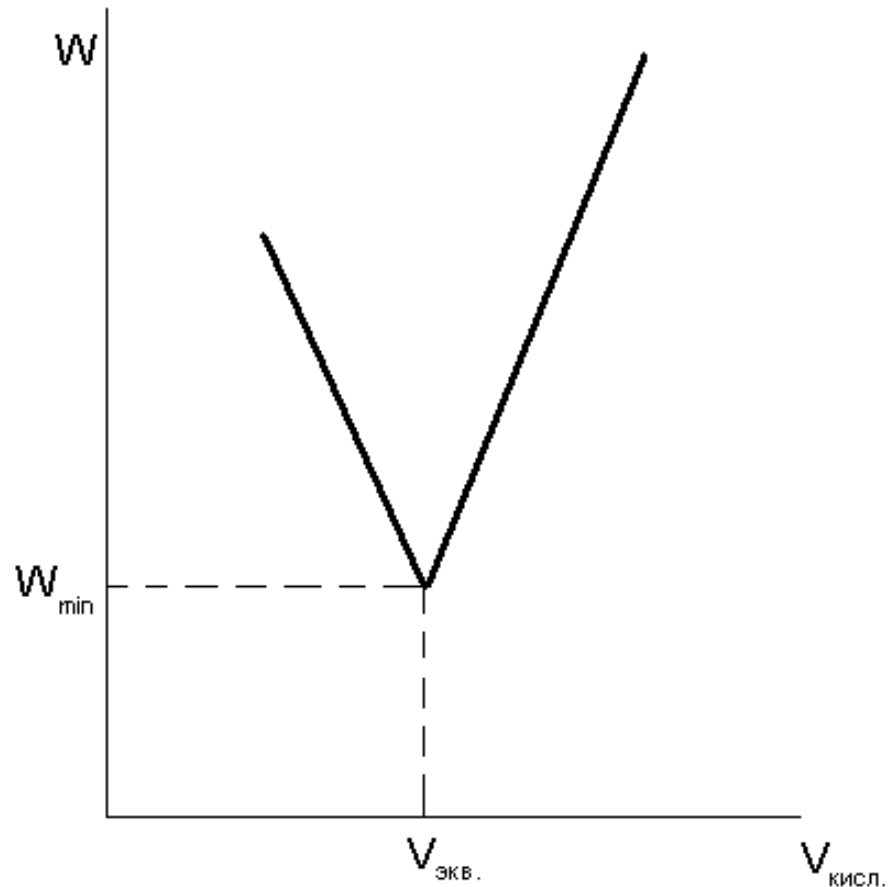
$$Z \cdot F \cdot U_\infty A = \lambda A_\infty$$

Закон независимого движения ионов Кольрауша. Величина молярной электрической проводимости бесконечно разбавленного раствора электролита представляет собой сумму двух независимых слагаемых, каждая из которых соответствует определенному виду ионов.

Кондуктометрическое титрование

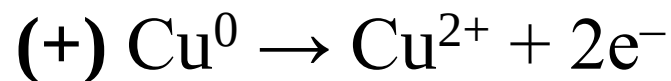
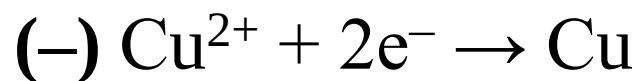


Лабораторная установка
«Кондуктометрия»

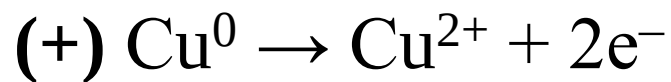
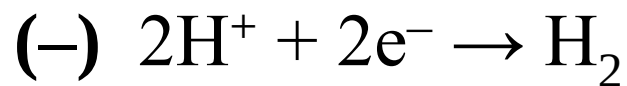


Кривая кондуктометрического титрования
раствора щелочи раствором кислоты

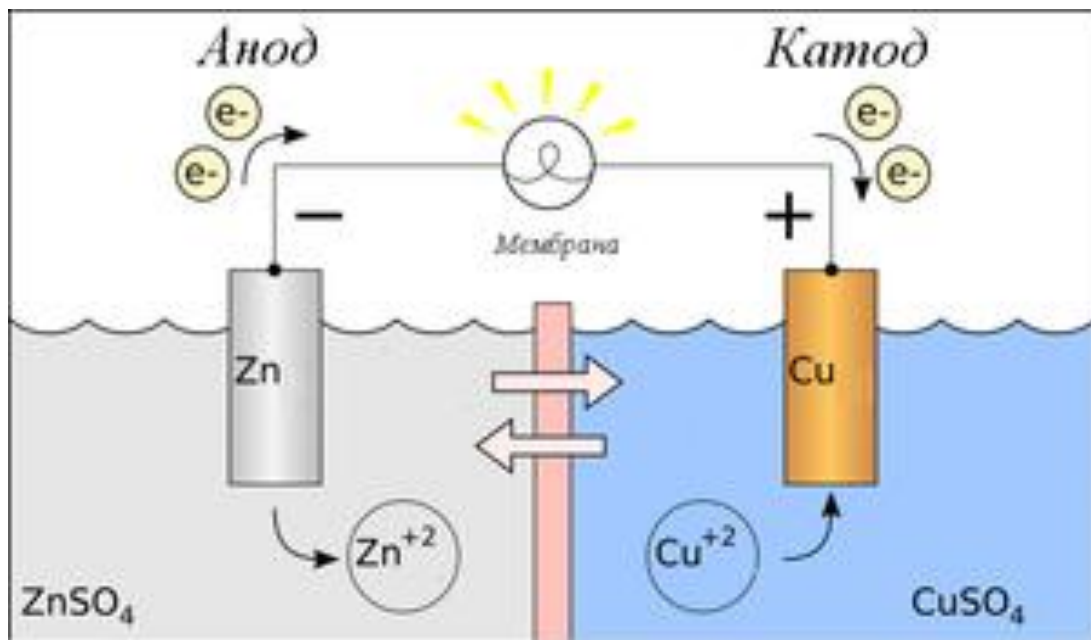
Примером *обратимого электрода* служит медь в растворе, содержащем Cu^{2+} . При прохождении тока в противоположных направлениях идут реакции:



К *необратимым электродам* относятся, например, медь в растворе кислоты. Перемена направления тока приводит к реакциям



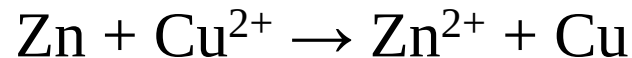
Гальванический элемент Даниэля-Якоби



Цинковый электрод

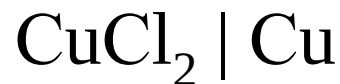
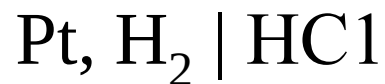
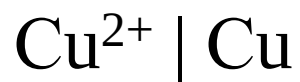


Медный электрод



ЭДС гальванического элемента

$$E = \mathcal{E}^{\circ}_{\text{Cu}} - \mathcal{E}^{\circ}_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$



Электрохимические потенциалы

Электрохимический потенциал $\mu_{\text{э}}$

$$\mu_{\text{э}} = \mu_i + zF\varphi$$

Работа электрохимических потенциалов

$$\mu_{\text{э}1} - \mu_{\text{э}2} = \mu_1 - \mu_2 + (zF\varphi_1 - zF\varphi_2)$$

В равновесных условиях

$$\mu_{\text{э}1} = \mu_{\text{э}2} = \mu_1 + zF\varphi_1 = \mu_2 + zF\varphi_2$$

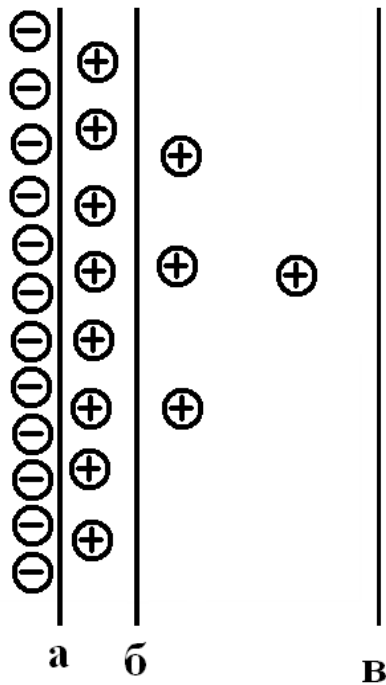
Строение двойного электрического слоя на границе раствор – металл

пластинка зарядится
отрицательно

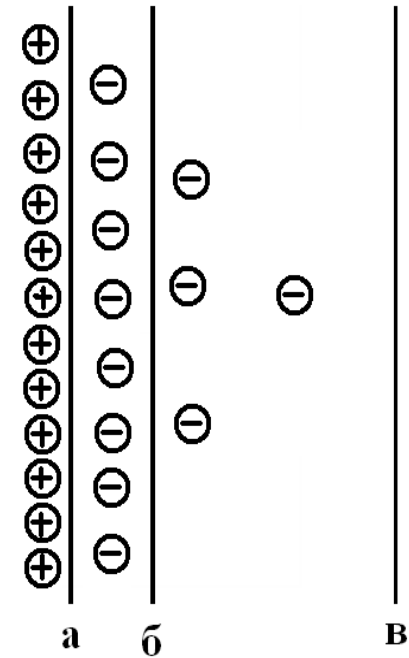
$$W_M < W_P, \text{ то } W_M - W_P < 0.$$

пластинка зарядится
положительно

$$W_M > W_P, \text{ то } \mu_{(M)} - \mu_{0(P)} > 0$$



$$W_M - W_P = \mu_{(M)} - \mu_{0(P)}$$



Уравнение Нернста

анодный процесс $M \rightarrow M^{Z+} + Ze^{-}$

катодный процесс $M^{Z+} + Ze^{-} \rightarrow M$

$$W_{\max} = -\Delta G = RT (\ln K_p - \ln a_M / a_{M^{Z+}})$$

$$W_{\max} = -\Delta G = ZF\varphi$$

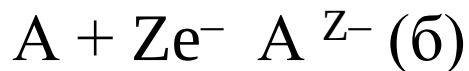
$$\varphi = \frac{RT}{ZF} \cdot \left(\ln R_p - \ln \frac{\alpha_M}{\alpha_{M^{Z+}}} \right)$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{ZF} \lg \alpha_{M^{Z+}}$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{Z} \lg \alpha_{M^{Z+}}$$

Электроды I рода

Электроды I рода. Металлические электроды, обратимые относительно катионов $M^{Z+} | M$ (например, $Ag^+ | Ag$), и металлоидные, обратимые относительно анионов $A^{Z-} | A$, например ($Se^{2-} | Se$). Уравнения потенциалопределяющей реакции на электродах, обратимых относительно катионов (а) и анионов (б);



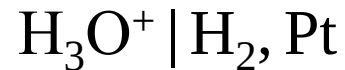
Электродные потенциалы соответственно определяются по формулам:

(а)

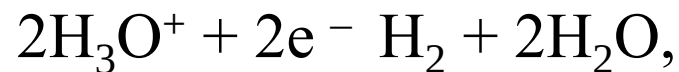
(б)

$$\varphi_{M^{Z+} | M} = \varphi_{M^{Z+} | M}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{M^{Z+}} \quad \varphi_{A, A^{Z-}} = \varphi_{A, A^{Z-}}^0 - \frac{RT}{ZF} \ln a_{A^{Z-}}$$

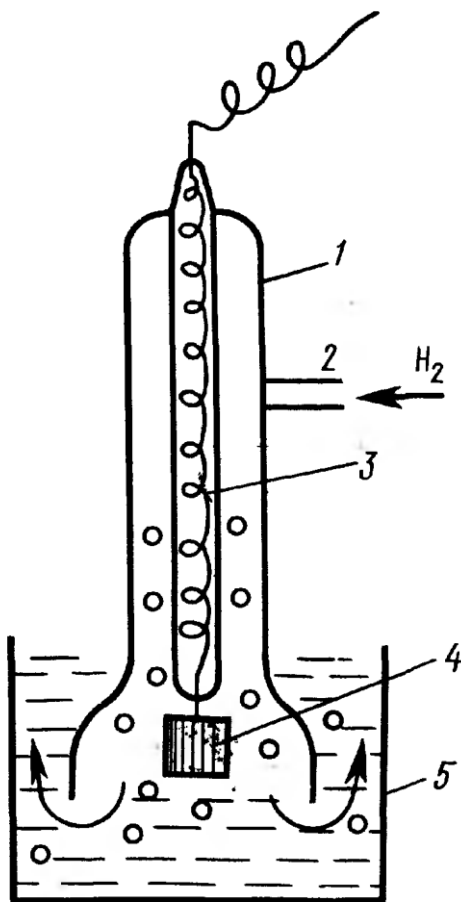
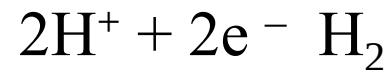
Водородный электрод



Уравнение электродной реакции



или в упрощенном виде

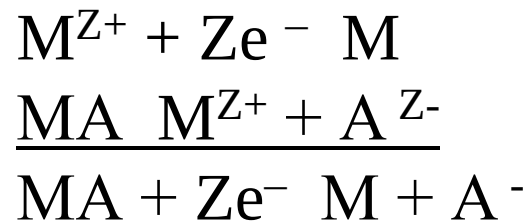


$$\varphi_{\text{H}^+ | \text{H}_2} = \varphi^0_{\text{H}^+ | \text{H}_2} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}$$

$$\varphi_{\text{H}^+ | \text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{ pH}$$

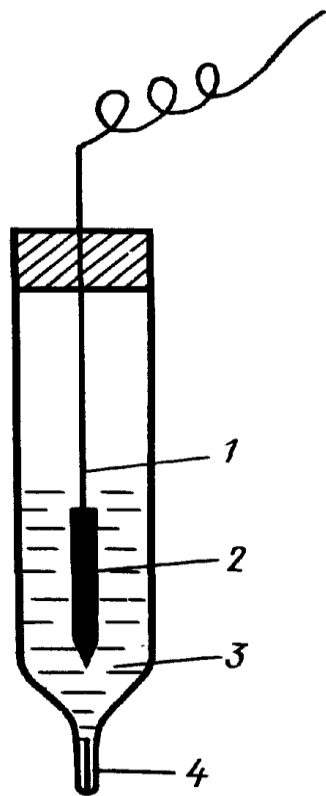
Электроды II рода

Состоят из 3-х фаз: металл покрыт слоем его труднорастворимой соли и погружен в раствор, содержащий анионы, одноименные с анионами соли: A^{z-} | MA, M.



$$\varphi_{A^{z-}, MA, M} = \varphi^0_{A^{z-}, MA, M} - \frac{RT}{ZF} \ln a_{A^{z-}} \quad (\alpha_{MA} = \alpha_M = 1)$$

Хлорсеребряный электрод



Уравнение электродной реакции
 $\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$

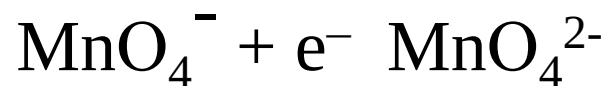
$$\varphi_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}} = \varphi^0_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}} - \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Окислительно-восстановительные электроды.

Состоят из инертного вещества с электронной проводимостью (например, Pt), погруженного в раствор, содержащий вещества с различной степенью окисления (Red и Ox), причем электродная реакция состоит в перемене их заряда. Например, полуэлементам



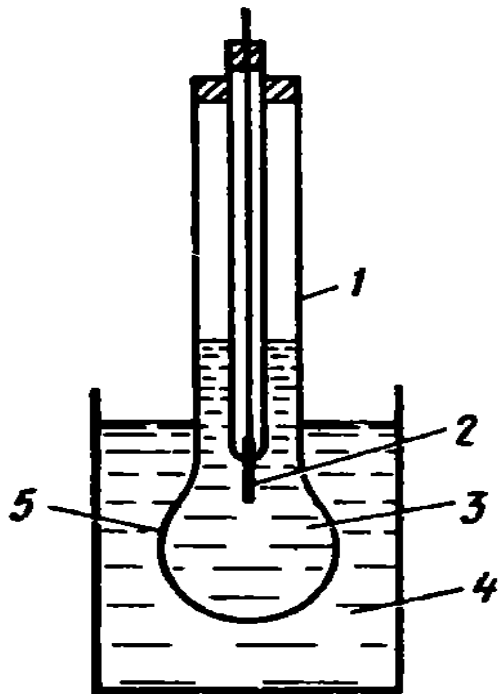
соответствуют реакции



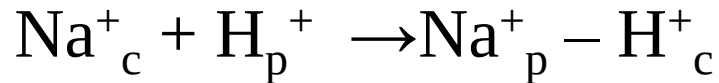
Потенциал рассчитывается по уравнению

$$\varphi_{\text{Ox}|\text{Red}} = \varphi^0_{\text{Ox}|\text{Red}} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Ионообменные электроды



На границе раствор – стекло устанавливается равновесие:



При установившемся равновесии константа обмена равна

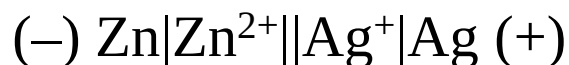
$$K_{об} = \frac{a_{\text{Na}^+_p} a_{\text{H}^+_c}}{a_{\text{Na}^+_c} a_{\text{H}^+_p}}$$

$$F\varphi = -\Delta G = \mu_{\text{H}^+_p} - \mu_{\text{H}^+_c} = \mu_{\text{Na}^+_c} - \mu_{\text{Na}^+_p}$$

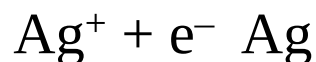
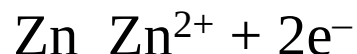
$$\varphi = \varphi_{cm}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \varphi_{cm}^0 - 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$$

Электрохимические цепи

Электрическая энергия возникает за счет энергии химической реакции, протекающей в цепи. Например, для цепи:



записываются уравнения потенциалопределяющих реакций:



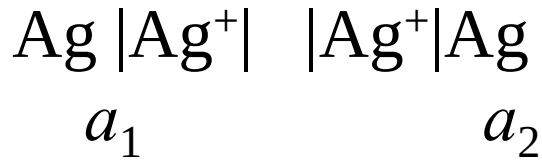
Суммарная реакция в цепи: $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$

ЭДС химических цепей определяется как разность потенциалов положительного и отрицательного электродов.

$$E = \varphi_{\text{Ag}} - \varphi_{\text{Zn}} = E^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}^2}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

$$E^0 = \varphi_{\text{Ag}}^0 - \varphi_{\text{Zn}}^0$$

Концентрационные цепи



Потенциалоопределяющие реакции на обоих электродах одинаковы, но вследствие различия в активностях ионов в растворах электродные потенциалы различны.

Если $a_1 < a_2$, то согласно уравнению:

$$\varphi_{M^{z+}|M} = \varphi_{M^{z+}|M}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{M^{z+}}$$

ЭДС цепи равна:

$$E = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{M^{z+}}(2)}{a_{M^{z+}}(1)}$$

Потенциометрическое титрование

