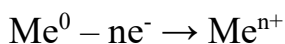


Работа № 14

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

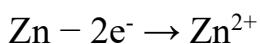
Простейшей окислительно-восстановительной системой является пластинка металла, погруженная в раствор соли этого металла. На границе металл-раствор происходит реакция:



Ионы металла с поверхности переходят в раствор, пластина заряжается отрицательно. За счет электростатического притяжения на границе металл-раствор концентрируются положительно заряженные ионы, т.е. образуется двойной электрический слой. Т.о. на границе металл-раствор возникает скачок потенциала или *электродный потенциал*.

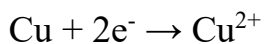
Рассмотрим систему, состоящую из цинковой пластины в растворе ZnSO_4 и медной пластины в растворе CuSO_4 . Металлические пластины называются электродами.

На цинковом электроде идет реакция окисления (цинк достаточно активный металл, легко окисляется – см. ряд напряжений металлов, он составлен в порядке уменьшения активности металла, т.е. способности окисляться):



Цинковая пластина заряжается отрицательно. На границе металл –раствор возникает потенциал $\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$.

На медной пластине идет реакция восстановления ионов из раствора (т.к. медь – пассивный металл, трудно окисляется, но легко восстанавливаются ионы меди):



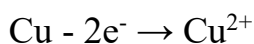
Медная пластина заряжается положительно. На границе металл –раствор возникает потенциал $\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$.

При соединении пластин металлическим проводником, а растворов – пористой перегородкой, в системе начинает протекать электрический ток. А полученная система есть простейший химический источник тока – гальванический элемент. Медно-цинковый элемент носит название элемент Даниэля-Якоби.

Гальванический элемент (г.э.) – устройство, в котором энергия окислительно-восстановительных реакций на электродах превращается в электрическую энергию. Получение полезной электрохимической работы в гальваническом элементе возможно за счет *пространственного разделения* процессов окисления и восстановления. Процесс в г.э. протекает *самопроизвольно*.

Электрод, на котором идет процесс окисления, называется **анодом**. Электрод, на котором идет процесс восстановления, называется **катодом**.

Если элемент Даниэля-Якоби присоединить к внешнему источнику тока, подать на цинковый электрод отрицательный потенциал, а на медный электрод положительный потенциал, то на электродах будут протекать процессы, противоположные самопроизвольным:



В этом случае электрохимическая цепь будет называться **электролитической ячейкой**, и в ней будет протекать электролиз.

Электролиз – окислительно-восстановительная реакция на электродах, протекающая под действием электрического тока.

Анод и катод как в гальваническом элементе, так и в электролитической ячейке определяются по *процессу*, протекающему на электроде. Знаки же электродов в гальваническом элементе и при электролизе меняются на противоположные. Это легко увидеть на схемах электрохимических цепей. Слева обычно записывают анод. После разделительной черты указывают ион и его концентрацию (C_1) в прианодном пространстве. Далее двойная вертикальная черта, после нее концентрация иона (C_2) в прикатодном пространстве и материал катода.

Схема гальванического элемента	Схема электролитической ячейки
A(-) Zn Zn ²⁺ (C ₁) Cu ²⁺ (C ₂) Cu K(+)	A(+) Cu Cu ²⁺ (C ₁) Zn ²⁺ (C ₂) Zn K(-)

Рассмотрим гальванический элемент Даниэля-Якоби. Он состоит из цинковой и медной пластин в растворах собственных солей. Анодом является цинковый электрод, катодом – медный электрод. Как указано выше, на границе металл-раствор возникает потенциал: $\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ – потенциал анода, $\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ – потенциал катода. **Абсолютные потенциалы** $\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ и $\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ измерить невозможно. А **разность потенциалов** определяют, подключив в цепь вольтметр. Измеренная экспериментально разность потенциалов между катодом и анодом составит $E = \varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 1,1 \text{ В}$.

Разность потенциалов между катодом и анодом – электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС, E).

Абсолютное значение потенциалов определить невозможно, однако для определения направления протекания реакции нужно иметь возможность рассчитать E. Для того, чтобы иметь потенциалы различных электродов, используют электрод сравнения, относительно которого измеряют потенциалы всех других электродов. В качестве такого электрода сравнения выбран стандартный водородный электрод (СВЭ).

СВЭ представляет собой платиновую пластину, покрытую платиновой чернью, находящуюся в растворе серной кислоты с активностью водородных ионов, равной 1. На пластину подается ток водорода под давлением 1 атм. Водород адсорбируется на поверхности мелкодисперсной платины, в результате можно сказать, что пластина ведет себя так, как будто сделана из водорода. Т.е. на границе металл-раствор контактирует газ водород H_2 и его окисленная форма – ионы H^+ . Потенциал такого электрода $\varphi(H^+/H_2)$ *принят* равным 0.

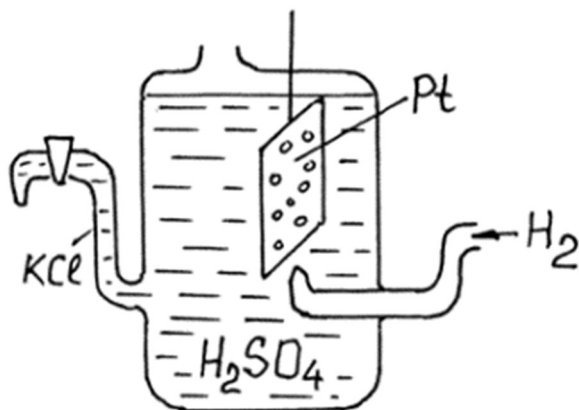


Рис. Стандартный водородный электрод.

Схема СВЭ: ($p = 1$ атм.) $H_2, Pt / H^+ (a = 1)$

$\varphi(H_2/H^+) = 0$ В.

Потенциалы различных металлов, экспериментально измеренные относительно СВЭ в стандартных условиях, называются *стандартными электродными потенциалами* и обозначаются $\varphi^\circ(Me^{n+}/Me)$. (Обратим внимание, что при записи потенциала в числителе указывается окисленная форма, в знаменателе – восстановленная вне зависимости от процесса, происходящего на электроде. Это форма записи потенциалов.)

Значения таких потенциалов сведены в Таблицу стандартных электродных потенциалов, которую также называют Ряд напряжения металлов (см. табл. 1 в Приложении).

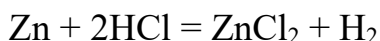
Охарактеризуем ряд напряжения металлов:

- 1) Потенциалы в ряду расположены в порядке их увеличения от отрицательных значений, через 0, соответствующий СВЭ, к положительным значениям. Электродный потенциал – мера **окислительно-восстановительной способности вещества**.
- 2) Чем *выше* металл в таблице, чем меньше его потенциал, тем выше его *восстановительная способность*.
- 3) Чем *ниже* металл в таблице, чем больше его потенциал, тем бóльшую *окислительную способность* имеет его *ион*. (Надо чет ко понимать, что металл как простое вещество – всегда является восстановителем – более сильным или слабым в зависимости от потенциала; а ион металла – это

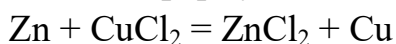
всегда окислитель, так же сильный или слабый в зависимости от потенциала).

4) Металл, расположенный выше в таблице, в гальваническом элементе является анодом, металл, расположенный ниже – катодом.

5) Металл, расположенный выше водорода, вытесняет его из кислот-неокислителей (HCl, HBr). Металл, расположенный ниже водорода – не вытесняет:



6) Металл, расположенный выше, вытесняет металл, расположенный ниже, из формул солей:



Расчет ЭДС г.э. в стандартных условиях

Если рассматриваемый г.э. находится в стандартных условиях ($p = 1$ атм, активности ионов в растворе равны 1), то для расчетов используют стандартные электродные потенциалы φ° , взятые в таблице.

Определим ЭДС г.э., состоящего из свинцовой и никелевой пластин.

Составим схему г.э., определив по таблице электродных потенциалов анод и катод. Ni находится выше, он является анодом, Pb – ниже, он катод.



ЭДС рассчитывается по формуле:

$$E^\circ = \varphi^\circ_{\text{катода}} - \varphi^\circ_{\text{анода}} = \varphi^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - \varphi^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,126 - (-0,25) = 0,124 \text{ В.}$$

Расчет ЭДС г.э. в нестандартных условиях

Потенциал электрода зависит не только от материала электрода, но и от условий – температуры и концентрации ионов в растворе.

Для любой полуреакции вида:



для расчета потенциала используют **уравнение Нернста**:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{восст}}}$$

где φ - потенциал данной окислительно-восстановительной пары, В; φ° - стандартный потенциал, $C_{\text{ок}}$ - концентрация окисленной формы, $C_{\text{восст}}$ - концентрация восстановленной формы; R - универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж; T - абсолютная температура, К; n - число электронов, переданных от восстановителя к окислителю.

Уравнение (4) представляет собой уравнение Нернста в общем виде. Если проводить расчет при $T=298$ К, рассчитать выражение RT/F и учесть фактор пересчета натурального логарифма в десятичный (2,3), то уравнение Нернста примет вид:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{восст}}}$$

Для электродов I рода (металл – ион металла) уравнение Нернста приобретает вид:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}$$