
Физическая химия

Электрохимия (лекции, #1)

Профессор, доктор химических наук
Чуриков Алексей Владимирович

Ссылки на электронные лекции по курсу «Физическая химия, 2 часть. Электрохимия» на сайте СГУ

- **Здесь**

<http://www.sgu.ru/node/23910>

или здесь:

<http://www.sgu.ru/faculties/chemical/departments/phys/personal/churikov.php>

Изложение данного курса соответствует специальности 020101 «Химия» и направлению 020100.

Основная литература:

**«Электрохимия». М.: Изд-во «Химия», 2001 г – 624 с.
Авторы - Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина,
(Химический факультет Московского государственного
университета, кафедра электрохимии)**

- **Дополнительная литература:**
- **А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. Физическая химия. М.: Изд-во «Химия», 2003 г – 527 с.**
- **Ф. Миомандр. «Электрохимия». М.: Изд-во «Техносфера», 2008 г – 360 с.**

Электрохимия – часть физической химии.

Электрохимия занимается изучением закономерностей взаимного превращения химической и электрической энергии.

Круг явлений, рассматриваемых электрохимией: свойства систем, содержащих подвижные ионы; явления на границе раздела фаз, содержащих подвижные ионы (например, металл | электролит).

- Принято выделять разделы электрохимии:
- ✓ *Теория электролитов*
- ✓ *Электрохимическая термодинамика*
- ✓ *Электрохимическая кинетика*

Об электрохимии схематично можно сказать, что она изучает соотношение между химическими превращениями и протеканием электрического тока. Прикладная сфера электрохимии: батареи, аккумуляторы, топливные элементы, датчики, электролиз, коррозия, электроаналитическая химия, органическая электрохимия и др.

Возникновение электрохимии, изучающей свойства и закономерности электрохимических цепей, связано с построением первой такой цепи. В 1791 г. итальянский естествоиспытатель Л. Гальвани, изучая физиологические свойства препарированной лягушки, случайно реализовал своеобразную электрохимическую цепь, состоящую из мышцы лягушки и двух различных металлов. В 1800 г. другой итальянский ученый А. Вольта сконструировал первый химический источник тока — «вольтов столб», который состоял из серебряных и оловянных электродов, разделенных пористыми прокладками, смоченными раствором соли. После этого события необычные свойства электрохимических цепей стали предметом изучения новой науки — электрохимии.

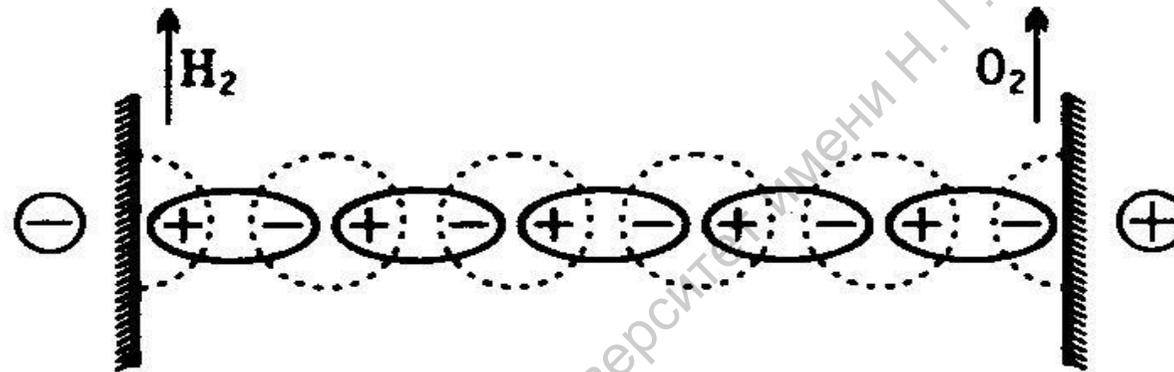
Итак, *электрохимия* — это раздел химической науки, в котором изучаются физико-химические свойства конденсированных ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц (электронов или ионов). Электрохимия, таким образом, охватывает все формы взаимодействия между подвижными заряженными частицами в конденсированных фазах как в состоянии равновесия, так и при протекании реакций на границе раздела и в объеме фаз.

Вехи истории электрохимии

Год	Создатель	Страна	Открытие
1786	ГАЛЬВАНИ	Италия	«Животное» электричество
1800	ВОЛЬТА	Италия	Гальванический элемент и электролиз воды
1807	ДЭВИ	Великобритания	Натрий
1812	БЕРЦЕЛИУС	Швеция	Электрохимическая теория химических реакций
1834	ФАРАДЕЙ	Великобритания	Законы электролиза
1836	ДАНИЭЛЬ	Великобритания	Гальванический элемент с деполяризатором
1859	ПЛАНТЕ	Франция	Свинцовый аккумулятор
1866	ЛЕКЛАНШЕ	Франция	Гальванический элемент с соевым раствором $Zn-MnO_2$
1886	МУАССАН, ЭРУЛЬ	Франция Франция	Получение фтора
1886	ХОЛЛ	США	Получение алюминия
1888	НЕРНСТ	Германия	Закон электрохимических равновесий
1920	ГЕЙРОВСКИЙ	Чехословакия	Полярография
1924	БАТЛЕР, ФОЛЬМЕР	Великобритания Германия	Законы электрохимической кинетики

Теория электролитов (ионика)

Первая модель Теодора Гротгуса, 1805 г.



Механизм электропроводности по Гротгусу

Представив молекулы воды в виде диполей, Гротгус располагал их цепочкой между катодом и анодом электролизера. Далее он предполагал, что при электролизе положительный конец диполя воды, обращенный к катоду, отщепляется и из него образуется водород. Аналогичным образом происходит отщепление отрицательного конца диполя, обращенного к аноду, с образованием кислорода. После этого происходит перегруппировка положительных и отрицательных концов диполей в цепи, как это показано пунктиром. Получающаяся при этом новая цепь диполей оказывается ориентированной против внешнего электрического поля, и диполи поворачиваются.

Дальнейшее развитие представлений об электролитической диссоциации

Майкл Фарадей (законы электролиза, 1833 – 1834 гг.)

- 1) Количество вещества, прореагировавшего на электродах, пропорционально пропущенному заряду.*
- 2) Масса продукта реакции пропорциональна его молярной массе / химическому эквиваленту.*

Объединяя оба закона, можно записать

$$n = \frac{Q}{F}$$

где n – число молей вещества, Q – заряд, $F = 96485$ Кл/моль (Кл/г-экв) – постоянная Фарадея). Законы электролиза – следствие законов сохранения массы и заряда.

М. Фарадей ввел понятия «ЭЛЕКТРОЛИТ» (разлагаемый электричеством) и «ИОН» (скиталец).

Отличия растворов электролитов и неэлектролитов

1) Разное осмотическое давление

$$\pi = icRT; \text{ где } i > 1 - \text{ изотонический коэффициент}$$

2) Разное давление пара над раствором

$$\Delta p = ic \frac{p_0 M_0}{1000}; \text{ где } i > 1$$

3) Разное понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения

$$\Delta T_{\text{зам}} = ic \frac{RT_{\text{пл}}^2 M_0}{1000 \Delta H_{\text{пл}}}; \quad \Delta T_{\text{кип}} = ic \frac{RT_{\text{кип}}^2 M_0}{1000 \Delta H_{\text{исп}}}; \text{ где } i > 1$$

4) Тепловой эффект реакции нейтрализации сильной кислоты сильной щелочью одинаков и равен $\Delta H = -57.3$ кДж/моль

5) Существует параллелизм между каталитическим действием кислот и их электропроводностью

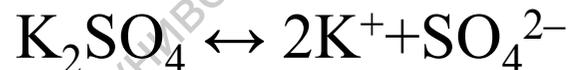
**Развитие представлений об
электролитической диссоциации**

**Теория электролитической диссоциации
Сванте Аррениуса (1887 г.)**

Нобелевская премия по химии (1903 г.)

Основные положения теории Аррениуса:

- 1) При растворении молекулы неорганических и органических кислот, оснований и солей СПОНТАННО (самопроизвольно) диссоциируют на ионы, например:



Ионы представляют собой заряженные частицы, которые состоят из отдельных атомов или из группы атомов.

- 2) Диссоциация молекул на ионы всегда является неполной, некоторая доля (α) молекул электролита распадается на ионы; оставшаяся доля молекул ($1 - \alpha$) не диссоциирует на ионы.

Чем определяется изотонический коэффициент i
по теории Аррениуса:

- c – молярная концентрация электролита;
- ν – число ионов, образующихся из 1 молекулы;
- α – степень диссоциации;
- i – изотонический коэффициент.

Следовательно, в растворе общая молярная концентрация
растворенных частиц (молекулы + ионы) равна:

$$(1 - \alpha)c + \nu\alpha c = [1 + \alpha(\nu - 1)]c = i c$$

или

$$i = [1 + \alpha(\nu - 1)], \alpha > 0, \nu > 1$$

Основные положения теории Аррениуса:

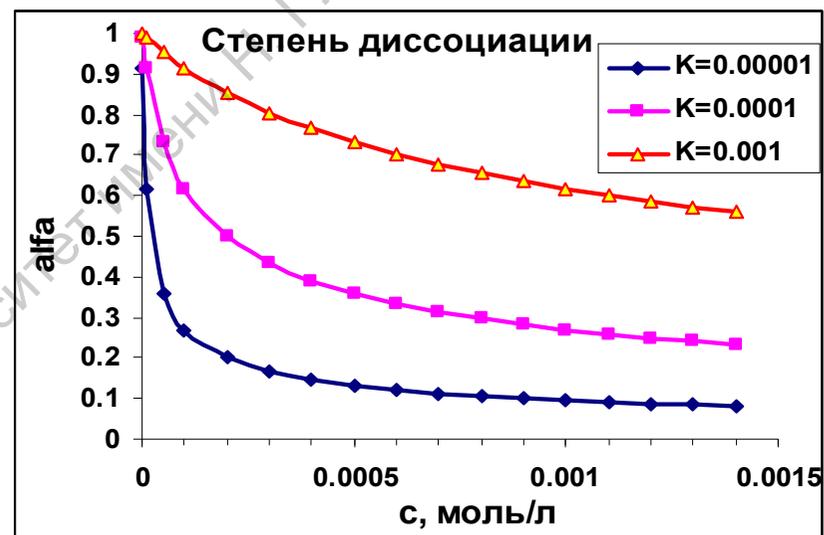
3) Электролитическая диссоциация $MA \leftrightarrow M^+ + A^-$ подчиняется закону действующих масс:

$$[MA] = (1 - \alpha)c; \quad [M^+] = [A^-] = \alpha c.$$

По закону действующих масс получаем:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{K^2 + 4Kc} - K}{2c}$$



Это «закон разведения» (Вильгельм Оствальд, 1888 г, Нобелевская премия 1909 г.)

Это квадратное уравнение упрощается при большой концентрации:

■ если $c \gg K/4$, то $\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$, т.е. $\alpha \rightarrow 0$

и при малой концентрации:

■ если $c \ll K/4$, то $\alpha \approx 1$.

Дальнейшее развитие теории Аррениуса:

Создание теории кислот и оснований, теории кислотно-основного катализа (Йоханнес Брёнстед, 1923 г, 1929 г.)

Возникновение понятий константы диссоциации кислоты и основания K_d , показателя кислотности pK , ионного произведения воды K_w , показателя концентрации водородных ионов pH , константы устойчивости комплекса K_n , произведения растворимости малорастворимого соединения $ПР$ и многих других понятий, необходимых в современной химии...

На основе теории Аррениуса Брэнстедом была сформулирована первая теория кислот и оснований, согласно которой кислотой (НА) является соединение, диссоциирующее на ионы водорода и кислотного остатка:

- $\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$,
- основанием (МОН) является соединение, диссоциирующее на катионы металла и анионы гидроксила:
- $\text{MOH} \leftrightarrow \text{M}^+ + \text{OH}^-$.
- Таким образом, реакция нейтрализации всегда сводится к взаимодействию ионов H^+ и OH^- . Поэтому в разбавленных растворах сильных кислот и оснований реакция должна характеризоваться постоянством теплового эффекта независимо от природы кислоты и основания.
- Так как $[\text{H}^+] = \alpha c$ и $[\text{OH}^-] = \alpha c$, то кажущиеся константы диссоциации кислоты (K_A) и основания (K_B) соответственно равны (закон разведения Оствальда):

$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad ; \quad K_B = \frac{[\text{M}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MOH}]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Или, решая квадратное уравнение,

$$[\text{H}^+] = \frac{\sqrt{K_A^2 + 4K_A c} - K_A}{2} \quad [\text{OH}^-] = \frac{\sqrt{K_B^2 + 4K_B c} - K_B}{2}$$

- Для слабых кислот и оснований (когда $K_A \ll 4c$ или $K_B \ll 4c$)

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_A c};$$

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_B c}.$$

- Логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком, называется рН раствора (С. Сёренсен). Аналогично были введены показатели диссоциации кислоты и основания:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+], \quad \text{p}K_A = -\lg K_A; \quad \text{p}K_B = -\lg K_B.$$

- Применение теории Аррениуса к воде, которая относится к числу очень слабых электролитов и диссоциирует по уравнению $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$, позволяет записать

$$K' = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Ионное произведение воды

Так как для воды $\alpha \ll 1$, а $[\text{H}_2\text{O}]$ практически постоянна, то получаем:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K'[\text{H}_2\text{O}] = c^2\alpha^2,$$

где K_w — константа, которая зависит от температуры и называется *ионным произведением воды*.

Ниже приведены значения $\text{p}K_w \equiv -\lg K_w$ при различных температурах:

$T, ^\circ\text{C}$	0	10	20	25	30	40	50	60
$-\lg K_w$	14,944	14,535	14,167	13,997	13,833	13,535	13,262	13,017

При 20–25 °С в первом приближении принимают $\text{p}K_w \approx 14$.

- Аналогично ионному произведению воды было сформулировано также понятие о *произведении растворимости* L_s для труднорастворимых соединений:

$$L_s = [\text{M}^{z+}]^{\nu+} [\text{A}^{z-}]^{\nu-}$$

Недостатки теории Аррениуса

- Согласно теории Аррениуса, ионы представляют собой заряженные частицы, которые состоят или из отдельных атомов, или из группы атомов. Предполагалось, что ионы в растворе ведут себя подобно молекулам идеального газа, т. е. не взаимодействуют друг с другом. Физические причины, которые приводят к диссоциации электролитов, в теории Аррениуса не рассматривались. Не обсуждался также и вопрос о том, почему заряженные частицы, на которые должны были бы распространяться законы электростатики, не взаимодействуют друг с другом в растворах.

Недостатки теории Аррениуса

- 1) Игнорирование взаимодействия ионов с молекулами воды или другого растворителя (игнорирование ион-дипольного взаимодействия).
- 2) Игнорирование электрического взаимодействия ионов друг с другом (игнорирование ион-ионного взаимодействия).

Это проявляется в непостоянстве расчетной константы равновесия, например:

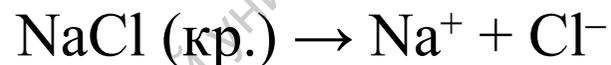
c_{KCl}, M	0,0001	0,001	0,01	0,1
K_{KCl}, M	0,013	0,046	0,151	0,535
$c_{\text{CH}_3\text{COOH}}, \text{M}$	0,001	0,02	0,1	0,2
$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot 10^5, \text{M}$	1,751	1,740	1,700	1,653

В результате появились понятия «слабый электролит» (примерно подчиняющийся теории Аррениуса) и «сильный электролит», для которого всегда $\alpha = 1$. Сильные электролиты НИКОГДА не подчиняются теории Аррениуса.

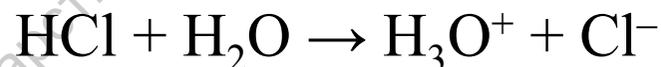
Согласно современным представлениям, ион-дипольное взаимодействие является основной причиной электролитической диссоциации и образования растворов электролитов

Существует два основных механизма образования растворов электролитов

1) разрушение ионного кристалла за счет взаимодействия с диполями растворителя, например:



2) образование ионов за счет химического взаимодействия с молекулами растворителя, например:



Для обоснования этого необходимо доказать, что ионам энергетически предпочтительнее находиться в растворе, чем в кристалле.
