
Электрохимия

(лекции, #8)

Доктор химических наук, профессор А.В. Чуриков

Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского
Институт химии

Термодинамика гальванического элемента

Электрохимические цепи с самопроизвольно протекающей химической реакцией ($E > 0$; $\Delta G < 0$), называют гальваническими элементами.

Объединяя уравнение $\Delta G = -nFE$ и уравнение Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d(\Delta G)}{dT},$$

где ΔH — изменение энтальпии в ходе химической реакции

получаем

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT} \quad (E > 0)$$

Так как $\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S$, то $\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta S}{nF}$. Таким образом, температурный

коэффициент ЭДС характеризует изменение энтропии ΔS в ходе соответствующей химической реакции, а величина ΔH характеризует общий тепловой эффект химической реакции при ее обратимом протекании в условиях постоянного давления.

Термодинамика гальванического элемента

I Вариант

Если $\frac{dE}{dT} < 0$, то химическая реакция, протекающая в гальвани-

ческом элементе, может быть только экзотермической ($\Delta H < 0$). Поскольку при ее протекании энтропия уменьшается ($\Delta S < 0$), то работа гальванического элемента должна сопровождаться выделением теплоты. Следовательно, в условиях теплоизоляции электрохимическая система будет нагреваться. Таким образом, при работе гальванического элемента в условиях $\frac{dE}{dT} < 0$ за счет убыли энталь-

пии совершается электрическая работа nFE и выделяется теплота в количестве $nFT \frac{dE}{dT}$.

II Вариант

Если $\frac{dE}{dT} = 0$, то реакция также может быть только экзотерми-

ческой ($\Delta H < 0$). Так как $\Delta S = 0$, то работа гальванического элемента, совершаемая за счет убыли энтальпии, не должна сопровождаться тепловыми эффектами.

Термодинамика гальванического элемента

III и IV Варианты

Если $\frac{dE}{dT} > 0$, то протекающая в гальваническом элементе химическая реакция сопровождается ростом энтропии $\Delta S > 0$. Поэтому при работе такого элемента происходит поглощение теплоты из окружающей среды. Если же электрохимическая цепь изолирована, то она охлаждается. При условии $\frac{dE}{dT} > 0$ химическая реакция в элементе может быть как экзотермической, так и эндотермической. Если $\Delta H < 0$, то электрическая работа совершается за счет убыли энтальпии и за счет энтропийного члена $T \frac{dE}{dT} > 0$. Если $\Delta H = 0$, то электрическая работа совершается только за счет роста энтропии в системе.

Примером являются концентрационные цепи, составленные из двух одинаковых электродов (соответственно, химическая реакция не протекает и $\Delta H=0$), но с разной концентрацией электролита.

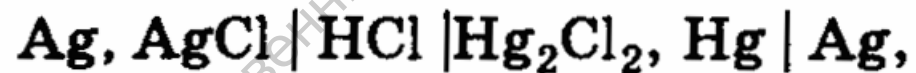
Термодинамика гальванического элемента

V Вариант (*очень редкий*)

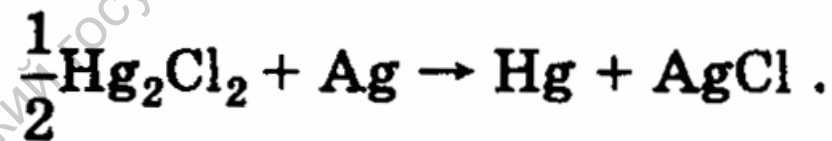
реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$), но $T \frac{dE}{dT} > \frac{\Delta H}{nF}$

За счет энтропийного фактора (роста энтропии системы) совершается электрическая работа и увеличивается энтальпия системы.

Пример: цепь «хлорсеребряный электрод | каломельный электрод»



в которой осуществляется реакция



Во всех практических гальванических элементах (химических источниках тока, **ХИТ**) реализуются экзотермические реакции ($\Delta H < 0$), а роль энтропийного фактора незначительна.

При работе все практические гальванические элементы нагреваются, т.к. происходящие в них процессы неравновесные, и часть полезной работы неизбежно превращается в тепло.



Picture is an example only



Использование ЭДС для нахождения термодинамических функций

Общее уравнение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -nFE$

1 этап: расчет изменения свободной энергии Гиббса ΔG и константы химического равновесия K_p

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -nFE^0$$

$$\ln K_p = nFE^0/RT \text{ или } K_p = \exp(nFE^0/RT)$$

2 этап: расчет изменения энтропии ΔS по температурной зависимости ЭДС

$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT}$$

3 этап: расчет изменения энтальпии ΔH по общему соотношению

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

или

2 этап: расчет изменения энтальпии ΔH по температурной зависимости ЭДС

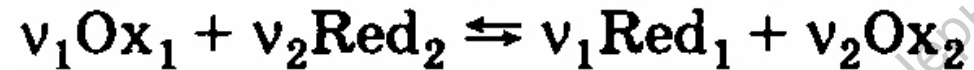
$$\frac{d(E/T)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{nF}$$

3 этап: расчет изменения энтропии ΔS по общему соотношению

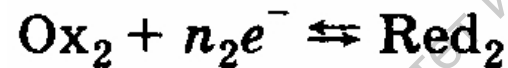
$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$$

Окислительно-восстановительные полуреакции

Если в электрохимической цепи протекает реакция



то она разбивается на 2 электродных процесса или 2 окислительно-восстановительные полуреакции



При этом

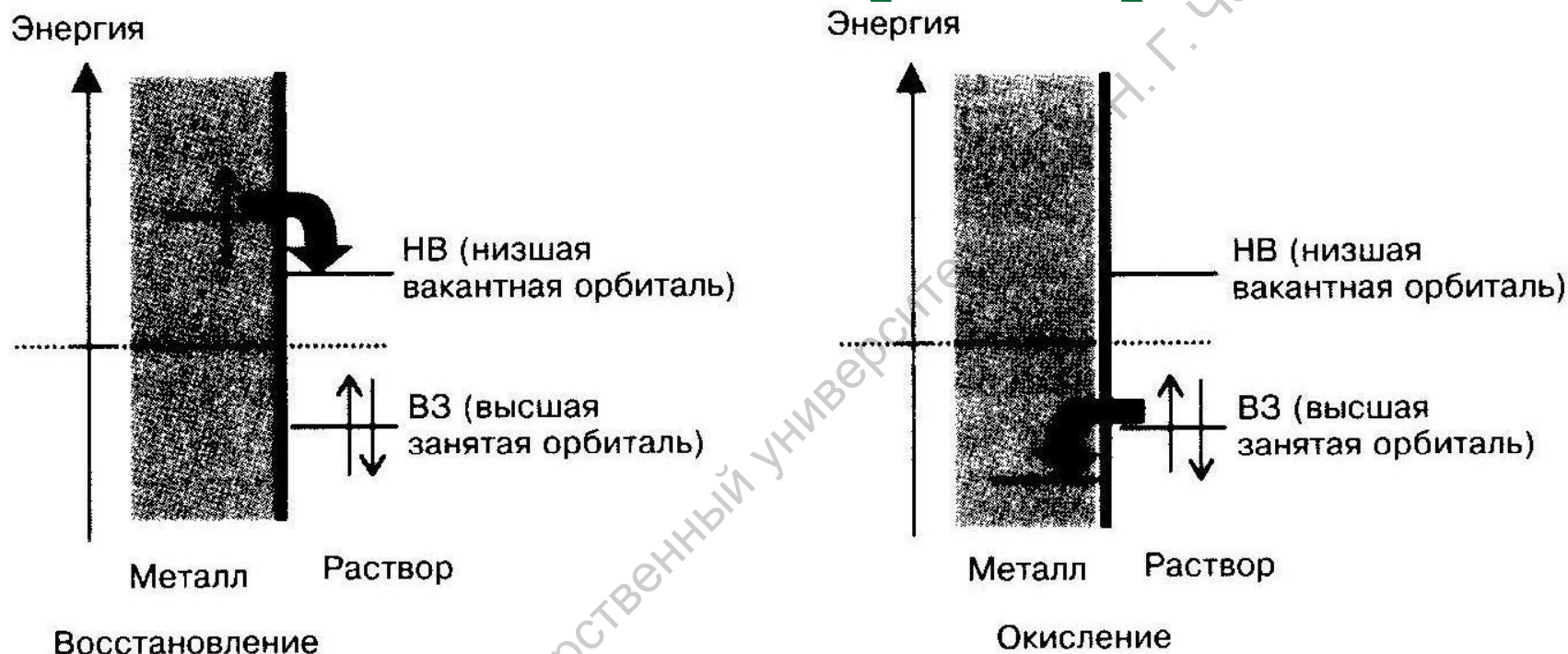
$$n_1 v_1 = n_2 v_2 = n,$$

где n — число электронов — наименьшее общее кратное чисел n_1 и n_2

Каждой полуреакции целесообразно приписать определенный электродный потенциал, так, чтобы разность 2 электродных потенциалов давала ЭДС суммарной цепи (реакции).

Но невозможность измерения отдельного гальвани-потенциала означает невозможность измерения абсолютного электродного потенциала. Можно измерить только разность потенциалов.

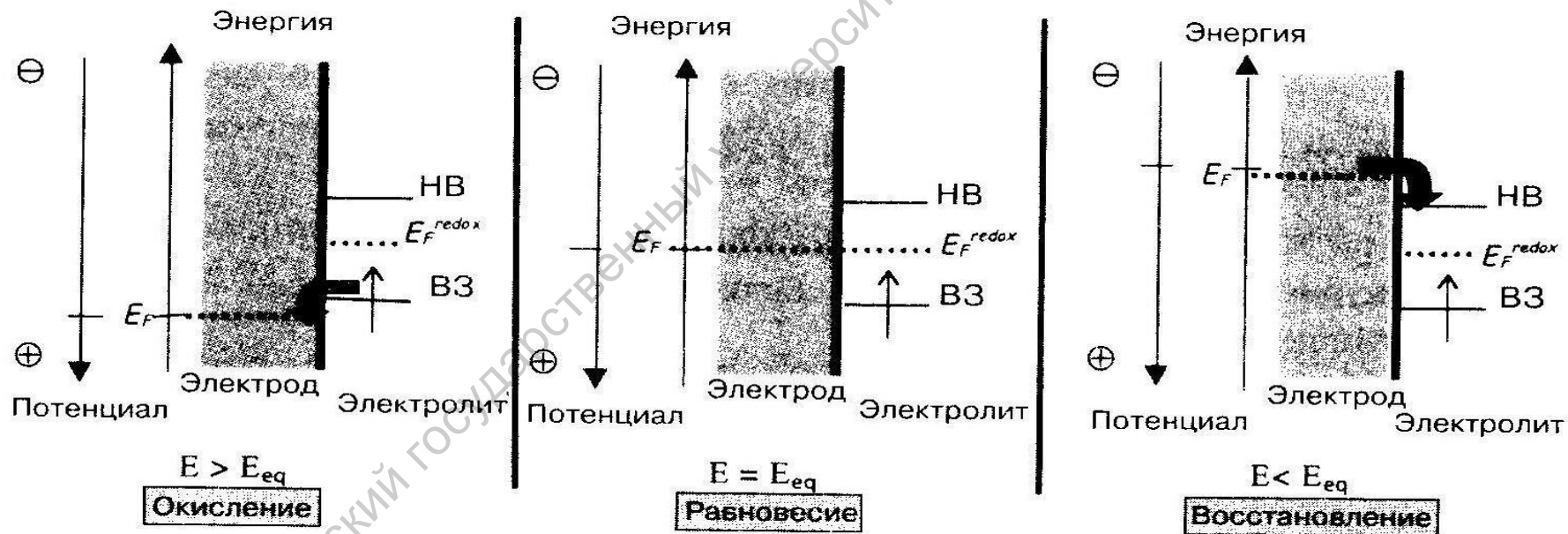
Энергетическая диаграмма границы металл – раствор



Схематическое представление энергетических уровней в ходе окисления и восстановления молекулы: восстановление происходит более легко при низкой энергии вакантной орбитали НВ; окисление — при высокой энергии занятой орбитали ВЗ

Электрохимический потенциал называют также уровнем (или энергией) Ферми и обозначают E_F . При электрохимическом равновесии (при равновесном электродном потенциале) уровни Ферми справа и слева от границы равны. При этом уровень Ферми справа определяется электроактивной парой Ох/Red в растворе, обозначается E_F^{redox} и равен полусумме энергий уровней ВЗ и НВ. Неравенство уровней Ферми справа и слева от границы вызывает протекание электрохимического окисления или восстановления и появление электрического тока.

Можно схематично представить три возможных состояния поверхности раздела электрод|электролит



Схематическое представление поверхности раздела электрод|электролит в трех возможных случаях: равновесие (2); превалирует окисление (1); превалирует восстановление (3)

Относительная шкала электродных потенциалов.

Стандартный водородный электрод (с.в.э.): платинированная платина находится в растворе кислоты с $a_{\pm} = 1$, газ H_2 подается под давлением 1 атм.

(раньше использовали название «нормальный водородный электрод» (н.в.э.))

Электродный потенциал с.в.э. принят равным нулю.

Электродный потенциал E – это ЭДС равновесной электрохимической цепи, составленной из стандартного водородного электрода и исследуемого электрода. Диффузионный потенциал на границе двух растворов должен быть элиминирован. При записи электродного потенциала стандартный водородный электрод располагают слева



Если на правом электроде поддерживаются стандартные условия (активности всех компонентов равны 1, температура 25 °С, давление 1 атм), то будет измеряться *стандартный электродный потенциал E^0* .

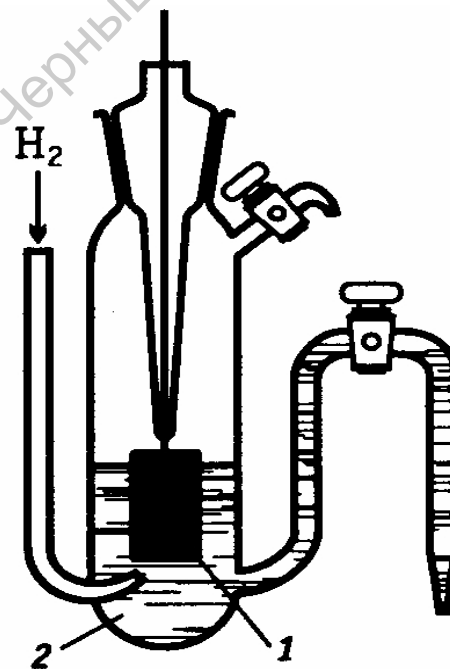
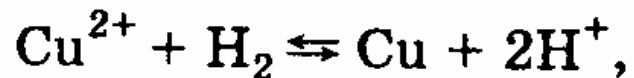


Рис. 6.6. Схема водородного электрода:

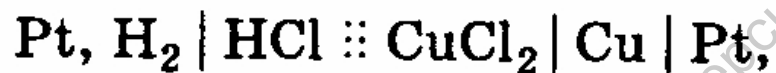
1 — пластинка из платинированной платины; 2 — раствор кислоты

Правильно разомкнутую цепь с водородным электродом обычно лишь подразумевают, а записывают цепь короче:

Ох/Red. Например, вместо реакции



отвечающей ЭДС цепи



т. е. электродному потенциалу меди, обычно пишут



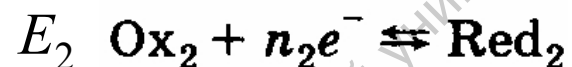
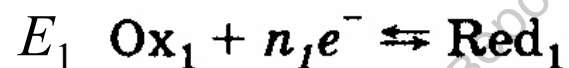
или просто $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$.

Таблица стандартных электродных потенциалов

Современные таблицы электродных потенциалов содержат более 500 полуреакций, расположенных в порядке возрастания E .

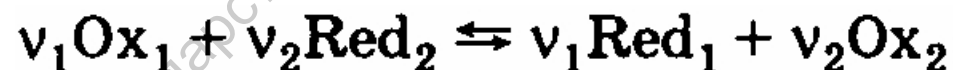
Комбинируя их попарно, можно рассчитать ЭДС более 100 000 химических реакций, определив тем самым направление протекания реакции и константу равновесия .

Если для пары полуреакций с электродными потенциалами E_1 и E_2



оказывается, что ЭДС положительна: $E = (E_1 - E_2) > 0$

то суммарная реакция



протекает слева направо.

В противном случае она протекает справа налево.

Таблица 6.1. Стандартные электродные потенциалы для некоторых окислительно-восстановительных полуреакций в водной среде при 25 °С и давлении 1 атм

Полуреакция	E° , В	Полуреакция	E° , В
$\text{Sr}^{+} + e^{-} = \text{Sr}$	-4,10	$\text{Cu}^{2+} + e^{-} = \text{Cu}^{+}$	0,153
$\text{Ca}^{+} + e^{-} = \text{Ca}$	-3,80	$\text{AgCl} + e^{-} = \text{Ag} + \text{Cl}^{-}$	0,22233
$3\text{N}_2 + 2e^{-} + 2\text{H}^{+} = 2\text{HN}_3$	-3,09	$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} = \text{Cu}$	0,337
$\text{Cs}^{+} + e^{-} = \text{Cs}$	-3,026	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^{-} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,358
$\text{Li} + e^{-} = \text{Li}$	-3,045	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^{-} = 4\text{OH}^{-}$	0,401
$\text{K}^{+} + e^{-} = \text{K}$	-2,931	$\text{Cu}^{+} + e^{-} = \text{Cu}$	0,521
$\text{Ba}^{2+} + 2e^{-} = \text{Ba}$	-2,912	$\text{I}_2(\text{т}) + 2e^{-} = 2\text{I}^{-}$	0,536
$\text{Ca}^{2+} + 2e^{-} = \text{Ca}$	-2,868	$\text{Cl}_2(\text{т}) + 2e^{-} = 2\text{Cl}^{-}$	0,68
$\text{Na}^{+} + e^{-} = \text{Na}$	-2,714	$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e^{-} = \text{Pt} + 4\text{Cl}^{-}$	0,755
$\text{Mg}^{2+} + 2e^{-} = \text{Mg}$	-2,372	$\text{Fe}^{3+} + e^{-} = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e^{-} = \text{Al} + 3\text{OH}^{-}$	-2,31	$\text{AgF} + e^{-} = \text{Ag} + \text{F}^{-}$	0,779
$\text{AlF}_6^{3-} + 3e^{-} = \text{Al} + 6\text{F}^{-}$	-2,069	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^{-} = 2\text{Hg}$	0,7973
$\text{Al}^{3+} + 3e^{-} = \text{Al}$	-1,662	$\text{Ag}^{+} + e^{-} = \text{Ag}$	0,7996
$\text{Ti}^{2+} + 2e^{-} = \text{Ti}$	-1,63	$\text{Br}_2(\text{ж}) + 2e^{-} = 2\text{Br}^{-}$	1,065
$\text{Ba}^{2+} + 2e^{-}(\text{Hg}) = \text{Ba}(\text{Hg})$	-1,570	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^{-} + e^{-} =$ $= [\text{Cu}(\text{CN})_2]^{-}$	1,103
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^{-} =$ $= \text{Zn} + 4\text{OH}^{-}$	-1,216	$\text{Pt}^{2+} + 2e^{-} = \text{Pt}$	1,18

Таблица стандартных электродных потенциалов

$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,18	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+ + e^- = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	-1,1	$\text{Tl}^{3+} + 2e^- = \text{Tl}^+$	1,252
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,8277	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,35827
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,7618	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- =$ $= \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,449
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,447	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- =$ $= \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,4030	$\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$	1,72
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- =$ $= 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,360	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- =$ $= \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,6913
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,250	$\text{BiO}_3^- + 2e^- + 6\text{H}^+ =$ $= \text{Bi}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,759
$\text{AgI} + e^- = \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,15224	$\text{Co}^{3+} + 2e^- = \text{Co}^{2+}$	1,92
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126	$\text{Ag}^{2+} + e^- = 2\text{F}^-$	1,980
$\text{P}(\text{красный}) + 3e^- + 3\text{H}^+ = \text{PH}_3$	-0,111	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,010
$\text{P}(\text{белый}) + 3e^- + 3\text{H}^+ = \text{PH}_3$	-0,063	$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	2,87
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,037	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{HF}$	3,053
$\text{D}^+ + e^- = \frac{1}{2}\text{D}_2$	-0,013	$\text{XeF} + e^- = \text{Xe} + \text{F}^-$	3,4
$\text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2}\text{H}_2$	0,000		
$\text{Tl}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- =$ $= 2\text{Tl}^+ + 6\text{OH}^-$	0,02		

Использование таблицы электродных потенциалов при составлении уравнений химических реакций

Например, проведем расчет для реакции аналитического открытия иона Mn^{2+} висмутатом. Для этого находим в таблице подходящие полуреакции.

Это – обратимые превращения

перманганат $\leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$ ($E^0_{\text{Mn}} = 1,507 \text{ В}$)

висмутат $\leftrightarrow \text{Bi}^{3+}$ ($E^0_{\text{Bi}} = 1,759 \text{ В}$)

Сильнее окислитель с более

положительным E^0 , в данном случае –

висмутат сильнее перманганата.

Поскольку $(E^0_{\text{Bi}} - E^0_{\text{Mn}}) = 1,759 - 1,507 = 0,252 \text{ В} > 0$, то восстановление висмутата ионом марганца идет самопроизвольно с константой равновесия

$$K_p = \exp(nFE^0/RT) = \exp(10 \cdot 96485 \cdot 0,252 / 8,341 \cdot 298) \approx 4 \times 10^{42}$$

т.е. равновесие полностью смещено в сторону образования продуктов.

Аналогично можно определить направление и константу равновесия любой редокс-реакции.

Полуреакция	$E^0, \text{ В}$
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
$\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$	1,72
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,6913
$\text{BiO}_3^- + 2e^- + 6\text{H}^+ = \text{Bi}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,759

Использование таблицы электродных потенциалов при составлении уравнений химических реакций

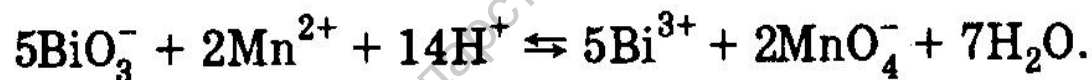
Коэффициенты суммарной химической реакции находим также с использованием таблицы потенциалов.

Для каждой полуреакции дано число электронов n . Необходимо найти наименьшее общее кратное n для n_1 и n_2 двух полуреакций.

Это – способ составления химических уравнений по числу электронов.

Полуреакция	E° , В
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
$\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$	1,72
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,6913
$\text{BiO}_3^- + 2e^- + 6\text{H}^+ = \text{Bi}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,759

Для $n_1 = 2$ и $n_2 = 5$ наименьшее общее кратное $n = 10$, а потому $\nu_1 = 10 / n_1 = 5$ и $\nu_2 = 10 / n_2 = 2$. Суммарная химическая реакция в данном примере записывается в виде



Аналогично можно составить уравнение с коэффициентами для любой редокс-реакции.