

ЕЛЕКТРОХИМИЯ

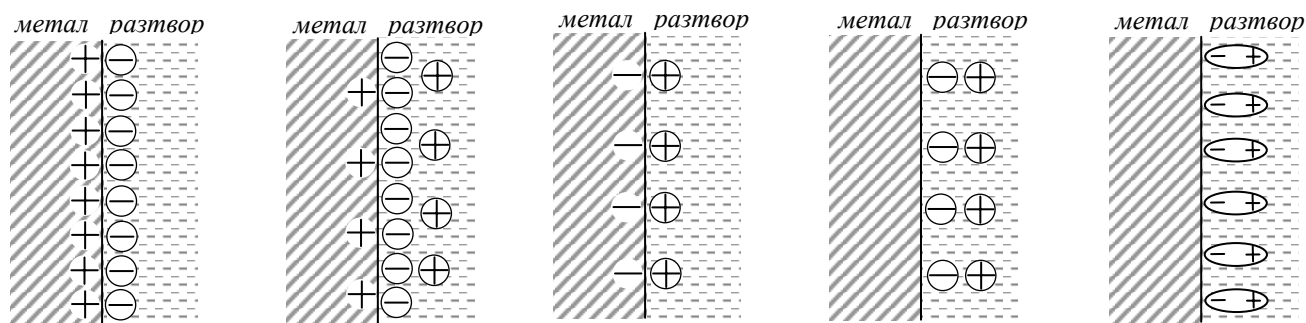
Електродвижещо напрежение. Електроден потенциал

Електрохимията изучава процесите, протичащи на граничната повърхност между проводник първи род (метал) и проводник втори род (електролит), при които се обменят електрически заредени частици – йони и електрони. Тези процеси се наричат електрохимични и в своята същност са окислително-редукционни реакции, при които полуреакцията на окисление протича пространствено разделена от полуреакцията на редукция.

1. Електроден потенциал

а) двоен електричен слой

Когато двата вида проводници, коренно различни в своята природа, се поставят в контакт, (например потопим метал в разтвор на електролит) на границата се извършва преразпределение на електричните заряди. В резултат на този процес се образува т.нар. двоен електричен слой (ДЕС), успореден на металната повърхност. Той възниква при преминаване на заряди (йони или електрони в свързано състояние) от единия проводник в другия или при ориентиране с едноименен заряд към металната повърхност на йони и/или полярни молекули от разтвора.



Електродният потенциал е потенциалния скок, който възниква спонтанно на граничната повърхност между проводник първи и проводник втори род.

В зависимост от броя на окислително-редукционните двойки, които участват в зареждането на повърхността, потенциалът бива равновесен и неравновесен.

б) равновесен (обратим) електроден потенциал (E_p)

Нека да разгледаме опростено един основен случай на възникване на двоен електричен слой и установяване на равновесен потенциал – метал потопен в разтвор на негови йони (напр. Zn в разтвор съдържащ Zn^{2+} ; Fe в Fe^{2+} ; Ni в Ni^{2+} и др.). Металът може да се разглежда като решетка изградена от положителни йони и електронен “газ”, разположен общо между йоните. Ако потопим метал M в електролит (полярен, йонизиращ разтворител като вода и разтворени в нея йони), повърхностните метални йони M^{n+} проявяват склонност към преминаване в течната фаза, изоставяйки в метала своите електрони. Но отрицателните заряди (e^-) привличат и задържат към повърхността на метала положителни йони, които в общия случай са тези на метала M^{n+} (тъй като те предварително са въведени в разтвора).

В зависимост от химичната природа на метала, в разтвора преминава едно или друго количество метални йони, съответно повърхността се зарежда с еквивалентен отрицателен заряд до толкова, че привличането на металните йони към отрицателната повърхност е достатъчно силно, за да се върнат, вградят отново в металната решетка. За кратко време се стига до равновесие – колкото метални йони преминават от металната решетка в разтвора, също толкова се и вграждат в нея.

Потенциалният скок, който съществува в този случай между метала и разтвора е резултат от установяване на равновесие между окислителната и редукиционната реакция :



и се нарича **равновесен електроден потенциал** на окислително-редукционната двойка M^{n+}/M и се бележи със символа $E_{M^{n+}/M}$.

Стойността на електродния потенциал характеризира количествено способността на един метал да дава своите валентни електрони, т.е. характеризира неговите редукиционни свойства.

При активните метали, т.е. тези със силно изразени редукиционни свойства, до равновесие се стига след преминаване на значителен брой йони в разтвора, при което повърхността на метала при равновесие е заредена с голям отрицателен заряд. Следователно активните метали имат голям отрицателен равновесен потенциал. При други метали, така наречените благородни, като например сребро, паладий, платина, злато, способността да изпращат йони в разтворите е твърде слабо изразена. Техният равновесен потенциал има положителна стойност и тези метали са с ниска активност, слаби редуктори, поради което могат да се намерят в природата в самородно, атомно състояние.

Следователно, ако вземем два различни метала и ги потопим в разтвори с еднаква концентрация, съдържащи съответните метални йони, върху повърхността им ще се установят два различни потенциала.

в) корозионен (необратим) потенциал ($E_{кор}$)

Когато върху един електрод протича реакция, в която участват повече от една окислително-редукционна двойка, потенциалът който се установява върху повърхността е смесен и се нарича необратим, корозионен потенциал. Пример за електрод, върху повърхността на който се установява корозионен потенциал е активен метал, потопен в разтвор, който не съдържа йоните на същия метал. В този случай металните йони от повърхността на металната кристална решетка преминават в разтвора ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$), а изоставените електрони се приемат от окислител от електролита (например O_2).

Корозионният потенциал не може да бъде изчислен, а се определя само опитно!

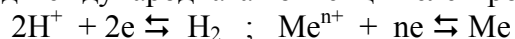
2. Основни понятия в електрохимията :

а) **електрохимична реакция** - окислително-редукционна реакция, (съвкупност от две електродни реакции), при която окислението и редукцията протичат пространствено разделени върху повърхностите на електродите.

електродна реакция – окислителна или редукционна полуреакция, която протича на фазовата граница електронен проводник и йонен проводник с участието на два вида частици:

- електрични – електрони, придвижващи се в проводниците с електронна проводимост (проводници I род);
- химични – йони, молекули или атоми, от електролита или материала на електродите.

Според международната конвенция електродните реакции се записват в редукционна посока:



б) електрохимична система (клетка) :

Всяка електрохимична система се състои от :

- електролит – разтвори (водни или неводни) на йони, т.е. проводник II род;
- електронни проводници (т.е. от I род) в контакт с електролита . Върху тяхната повърхност се извършва електрохимичната реакция (обмена на електрични заряди) – върху единия протича окислителната, а върху другия – редукционната полуреакция.
- метален проводник (т.е. проводник I род) съединяващ двата електрода.

в) електрод и окислително-редукционна двойка :

Електронен проводник в контакт с йонен проводник (електролит) се нарича *електрод* или *полуелемент*. Елемент (или електрохимична система) може да се образува при свързването на два полуелемента – контактът между разтворите им се осигурява чрез *солеви мост* (връзка, която позволява пренос на електричен ток между двата разтвора, без те да се смесват).

Една характеристика обща за всички електрохимични системи (клетки) е, че на единия електрод се извършва окисление, а на другия – редукция :

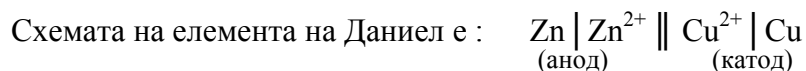
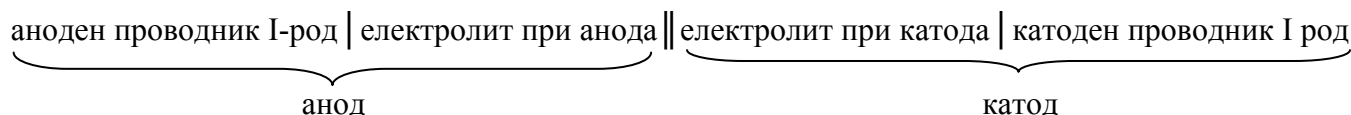
- **Анод** е електрода, на който се извършва окислението, за което е характерно отдаване на електрони от анодното активно вещество.
- **Катод** е електрода, на който се извършват редукционни процеси, при които постъпилите от анода електрони се приемат от катодното активно вещество.

Окислената и редуцираната форма, които участват в електродната реакция образуват окислително-редукционна двойка. Двете окислително-редукционни двойки участващи в елемента на Даниел са Zn^{2+}/Zn и Cu^{2+}/Cu . Според конвенция, окислената форма се записва преди редуцираната, когато дефинираме дадена окислително-редукционна двойка. И обратно на това – при дефиниране на електрод се записва най-напред метала (редуцираната форма).

- **ox-red двойка** : окислена форма / редуцирана форма
- **електрод** : редуцирана форма | окислена форма

г) схема на електрохимична система (клетка):

В ляво се записва анода, а в дясно - катода :



Вертикалната черта представя границата между твърдия метал и електролитния разтвор. Двойните вертикални черти показват граница между два електролита чрез електролитен мост или порьозна преграда.

д) електродвижещо напрежение (ЕДН)

Когато свържем двата електрода в една обща електрична верига, поради различните им потенциали, между двата метала възниква потенциална разлика, която може да бъде измерена с волтметър. При отворена верига (когато не протича ток) стойността на тази потенциална разлика е максимална и се нарича *електродвижещо напрежение* на елемента -

$$E_{DH} = E_{red} - E_{ox} \quad \text{или} \quad E_{DH} = E_K - E_A.$$

ЕДН на галванична верига се определя като разлика от електродните потенциали на електрода, на който се извършва редукция и на електрода, на който се извършва окисление.

Протичането на окислително-редукционните реакции в електрохимичните системи се подчинява на законите на химичната термодинамика. В съответствие с тях мярката за самопроизволното протичане на процесите е изменението на свободната енергия ΔG в хода на процеса. Това изменение е равно на максималната работа, която може да бъде извършена в системата при протичане на процеса, т.е. когато не се отделя топлина.

$$W = -\Delta G = nF \cdot E_{DH} \quad \Rightarrow \quad E_{DH} = -\Delta G / nF$$

При спонтанно протичане на електрохимична реакция, вътрешната енергия на системата намалява и $E_{DH} > 0$. (Ако $E_{DH} < 0$ следователно химичната реакция в елемента не може да протече спонтанно от ляво на дясно.)

3. Измерване на електроден потенциал

Обикновено се определя относителна стойност на електродните потенциали, защото не съществува никакъв метод за директно измерване на електродния потенциал. Това определяне включва измерване на електродвижещото напрежение на един галваничен елемент съставен от сравнителен електрод, чийто потенциал е известен, и от тествания електрод.

Чрез конвенция като сравнителна окислително-редукционната двойка, чийто потенциал е приет като стандартна нула е избрана двойката H^+/H_2 . Нейният потенциал е нула в *стандартни условия* - $C_{H^+} = 1 \text{ mol/l}$ и $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$. Водородният електрод изпълняващ тези две условия се нарича нормален водороден електрод (normal hydrogen electrode или NHE) или стандартен водороден електрод (SHE), чийто потенциал е приет за нула.

Стандартен електроден потенциал на окислително-редукционна двойка е електродвижещото напрежение на елемент, съставен от същата окислително-редукционна двойка и водороден електрод при стандартни условия. Така определените потенциали за различни окислително-редукционни двойки могат да бъдат положителни или отрицателни. Знакът на потенциала е знак на полюса на полуелемента, така че ЕДН е винаги по-голямо от 0. Всички потенциали, които са измерени по този начин (при $T = 298 \text{ K}$) са дадени в таблица на стандартните електродни потенциали. Те се бележат с $E^\circ(\text{Ox/Red})$. Стойността на стандартния електроден потенциал е специфична за всяка окислително-редукционна двойка.

Стандартният водороден електрод не е практичен, както и всички газови електроди, поради необходимост от собствена апаратура, която се изисква за газа. Често той се замества с друг електрод, много по-лесен за използване, чийто потенциал E° по отношение на водородния електрод е точно определен и познат. Най-често се използва каломеловия електрод, чийто стандартен потенциал е $E^\circ = 0,24 \text{ V}$. Той се състои от Hg и Hg_2Cl_2 (с тривиално название каломел).

4. Изчисляване на равновесен потенциал - закон на Нернст :

а) закон на Нернст :

За нестандартни условия равновесния потенциал на реакцията $\alpha \text{Ox} + n e \rightleftharpoons \beta \text{Red}$ зависи от температурата, концентрацията на йоните и от природата на двойката Ox/Red според закона на Нернст :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}^\alpha}{C_{\text{Red}}^\beta}$$

където E° - стандартен равновесен потенциал, V;

R – газова константа;

T – абсолютна температура, K;

F – константа на Фарадей ($F = 96\,487 \text{ C}$) – електрическият заряд на 1 mol електрони

n – брой електрони обменени между Ox и Red;

C – концентрация, mol/L.

За удобство този закон се използва в малко по-различен вид – след заместване на натуралния логаритъм с десетичен. Обединявайки в една обща константа R и F , както и коефициента на превръщане на логаритмите ($2,3 \cdot \log x = \ln x$) и вземайки за T стойност 298 K (20°C), се стига до по-често използвания вид на закона на Нернст :

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{Ox}}^\alpha}{C_{\text{Red}}^\beta}$$

Законът на Нернст е приложим само за изчисляване на равновесен електроден потенциал и е неприложим за корозионен неравновесен потенциал!

б) примери за електродния потенциал на някои полueleменти :

- двойка образувана от две йонни вещества : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; $\text{Fe}^{3+} + 1\text{e} = \text{Fe}^{2+}$ ($n = 1$)

$$E = E^{\circ} + 0,061\lg \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}$$

- двойка образувана от метал и негови йони : Zn^{2+}/Zn ; $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$ ($n = 2$)

$$E = E^{\circ} + 0,031\lg \frac{C_{\text{Zn}^{2+}}}{Zn} = E^{\circ} + 0,031\lg C_{\text{Zn}^{2+}}$$

- двойка образувана от газ и йонно вещество : $2\text{H}^{+}/\text{H}_2$; $2\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{H}_2$ ($n = 2$)

$$E = E^{\circ} + 0,031\lg \frac{C_{\text{H}^{+}}^2}{P_{\text{H}_2}}$$

Тъй като $E^{\circ}_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} = 0\text{V}$, при $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ Atm}$, равновесният потенциал на водорода е функция от $p\text{H}$ и се пресмята по формулата:

$$E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} = 0,061\lg C_{\text{H}^{+}} = -0,06\text{pH}$$

8. Приложение на таблица на стандартните електродни потенциали:

а) определяне силата на окислител и редуктор:

Един окислител е толкова по-силен, колкото стандартния потенциал на окислително-редукционната двойка, към която принадлежи е по-положителен.

Един редуктор е толкова по-силен, колкото стандартният потенциал на двойката към която принадлежи е по-отрицателен.

б) предвиждане на възможността за протичане на окислително-редукционна реакция:

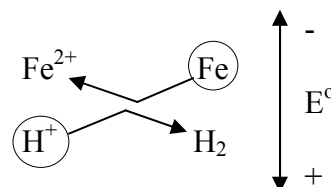
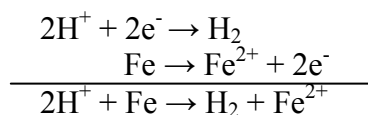
Между две окислително-редукционни двойки, единствено възможна е реакцията между окислената форма от двойката с по-положителен потенциал (по-силния окислител) и редуцираната форма от двойката с по-отрицателен потенциал (по-силния редуктор).

Примери:

Възможни ли са следните реакции?

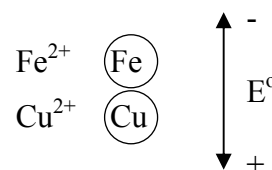
- $\text{H}^{+} + \text{Fe} \rightarrow ?$

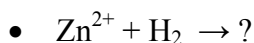
Потенциалът на окислителя (H^{+}) е по-положителен от този на редуктора (Fe) и следователно реакцията е възможна.



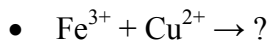
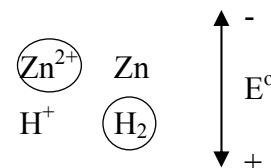
- $\text{Fe} + \text{Cu} \rightarrow ?$

И двата елемента Fe и Cu са в редуцираната си форма (редуктори) и не могат да реагират помежду си. Липсва окислител.

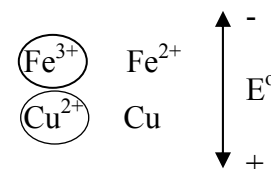




Потенциалът на окислителя цинковите йони (Zn^{2+}) е по-отрицателен от този на редутора (H_2) и следователно реакцията не е възможна.



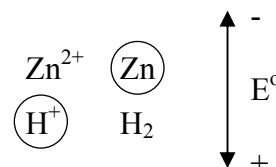
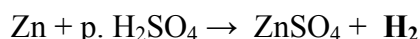
Fe^{3+} и Cu^{2+} са окислителни и следователно не могат да взаимодействат помежду си. Липсва редутор.



Все пак не трябва да се забравя, че използваните от таблицата стойности са тези на стандартните потенциали и че при условия, различни от стандартните, потенциалите ще имат други стойности.

в) взаимодействие на метали с киселини

Като следствие от горното приложение – металите, които имат потенциал по-отрицателен от този на водородния електрод се атакуват от неокислително действащи киселини ($\equiv \text{H}^+$), защото те могат да взаимодействат с водородните йони. Продукти на реакцията са сол на киселината и водород:



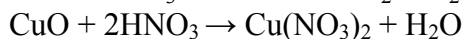
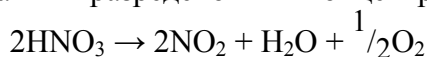
Според таблицата на стандартните потенциали, медта е устойчива в такива киселини (напр. разредена сярна киселина, HCl , HF , HBr , H_3PO_4 , H_2CO_3 , CH_3COOH . . .) и няма да протече реакцията:



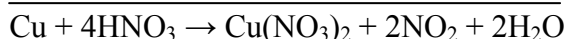
Металите с по-положителен потенциал от този на водорода могат да реагират само с окислително действащи киселини (HNO_3 , концентрирана H_2SO_4 и др.). Окислителното действие се изразява в освобождаване на кислороден атом при определени условия:

- за сялната киселина се изисква висока концентрация и повишена температура, при което се разлага по реакцията: $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$.

- азотната киселина и в разредено и в концентрирано състояние е с окислително действие:



Обща реакция :



г) изчисляване на ЕДН на електрохимична система:

Когато два електрода са съединени в обща електрохимична система (елемент), може да се изчисли нейното електродвижещо напрежение (ЕДН). То е равно на алгебричната разлика между потенциалите на двете окислително-редукционни двойки, които изграждат елемента.

$$\text{ЕДН} = E_+ - E_-$$

Знаците + и – показват съответно положителния и отрицателния полюс на елемента. По този начин стойността на ЕДН е винаги положителна величина.