

Дәрістің тақырыбы:

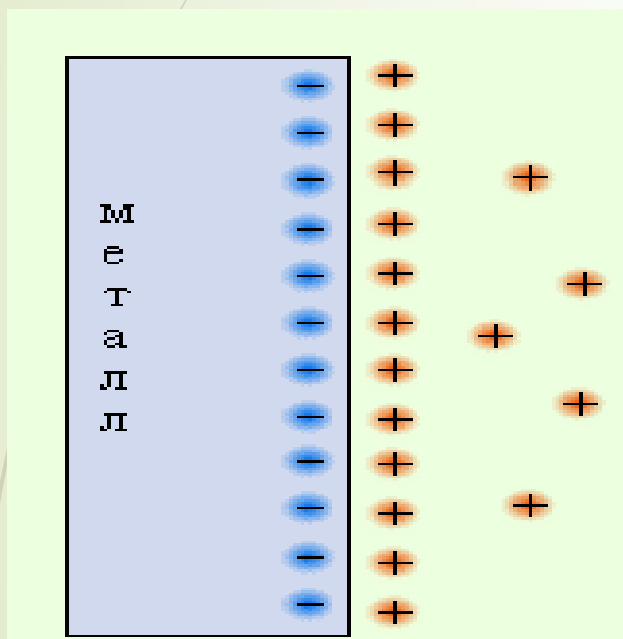
Электрoхимиялық процестер

Лектор: Сейткалиева Нургуль Жарылкагановна

Электрoхимияның негізгі түсініктері.

Электрoхимиялық процестер – процессы
взаимного превращения электрической формы
энергии в химическую.

**Ерітінді мен металл шекарасы арасында
пайда болатын потенциалдар айырымы
— *электродтық потенциал***



4 Электродтық потенциал:

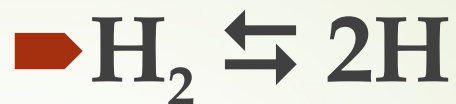
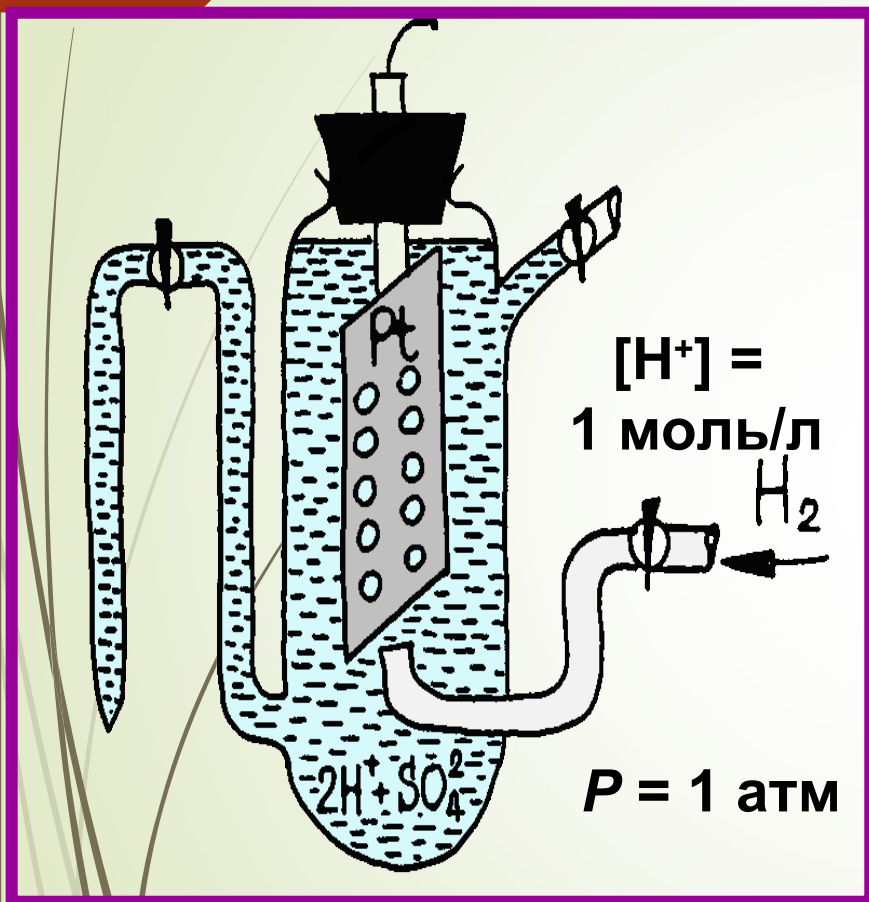
- 1) Металл табиғатына;
- 2) Ерітінді концентрациясына;
- 3) Температураға байланысты.

Стандартты электродтық потенциал – $\varphi^\circ(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$ – стандартты сутек электродымен салыстырып, стандартты жағдайда өлшенген потенциал, $T=298$ және $[\text{Me}^{n+}] = 1$ моль/л.

⁵ Кез-келген электродтың потенциалын өлшеу үшін оны екінші электродпен жалғайды. Екінші электродтың потенциалын **нөлге тең** деп қарастырады.

- Мұндай электродтарды **салыстырмалы электрод** деп атайды.
- Салыстырмалы электрод ретінде **сутектік электродты** алады.

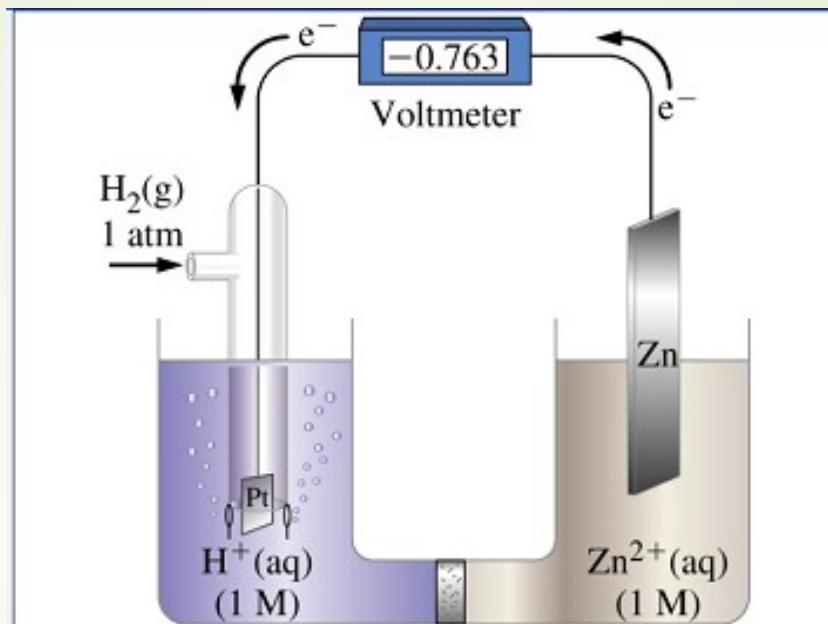




$$E^0_{2\text{H}/2\text{H}^+} = 0,0 \text{ В}$$

E^0 – СЭП.

• **Сутектік электрод** бетіне платина түйіршіктері отырғызылған платина электродынан тұрады. Ол құрамында сутек иондары бар ерітіндіге батырылған. Платина электродының бетіне сутек газы ($P=1$ атм. жағдайында) беріліп тұрады.



- $\text{ЭДС} = E^0(\text{т.т.ш.}) - E^0(\text{т.с.ш.})$
- $0,76\text{В} = 0 - E^0_{\text{Zn}}$
- $E^0_{\text{Zn}} = -0,76\text{В}$

Металдардың электрохимиялық кернеу

қатары

Li^0/Li^+	Cs^0/Cs^+	K^0/K^+	$\text{Ba}^0/\text{a}^{2+}$	$\text{Ca}^0/\text{a}^{2+}$	Na^0/a^+	$\text{Mg}^0/\text{Mg}^{2+}$	Be^0/Be^+	Al^0/Al^3	$\text{Mn}^0/\text{Mn}^{2+}$	$\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}$	
-3,04	-3,01	-2,92	-2,90	-2,87	-2,71	-2,37	-1,85	-1,66	-1,19	-0,76	
$\text{Cr}^0/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}$	Ni^0/Ni^+	$\text{Sn}^0/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Pb}^0/\text{Pb}^{2+}$	H	Cu/Cu^+	Ag/Ag^+	Hg/Hg^+	Pt/Pt^{2+}	Au/Au^3
-0,74	-0,44	-0,40	-0,25	-0,14	-0,13	0,00	0,34	0,80	0,86	1,20	1,50

Электрохимиялық кернеу қатары сулы ерітінділерде металдардың қасиеттерін сипаттайды :

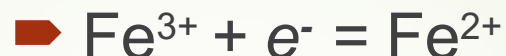
1. Металдың электродтық потенциалының мәні аз болған сайын оңай тотығады және өз иондарынан қиын тотықсызданады;
2. Кернеу қатарында сутегіден бұрын тұрған металдар ерітінділерден сутек ионын молекулалық түрде ығыстырады;
3. Кез келген металл өзінен кейін тұратын металдарды олардың тұздарының ерітінділерінен ығыстырады.

Электродтық потенциал шамасы E электродтық процеске қатысатын заттардың концентрациясына, температурасына байланысты және Н е р н с т теңдеуімен анықталады:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

φ^0 — стандартты электродтық потенциал; $R = 8,31$ Дж/моль·К; T — температура, К; F — Фарадей тұрақтысы (96500 Кл/моль); z — электродтық процеске қатысатын электрондар саны; $[Ox]$ и $[Red]$ — заттың тотыққан және тотықсызданған түрлерінің тепе-теңдік концентрациялары.

➤ Мысалы, электродтық процесс үшін:



➤ онда, $z = 1$, $[\text{Ox}] = [\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Red}] = [\text{Fe}^{2+}]$.

Жартылай реакция үшін



$z = 5$, $[\text{Ox}] = [\text{MnO}_4^-]$, $[\text{H}^+]^8$, $[\text{Red}] = \text{Mn}^{2+}$.

11, R , F және $T(298\text{ K})$ мәндері есепке алынғаннан кейін Нернста Нернст теңдеуі төмендегідей түрге келеді:

электрод	электродный процесс	Уравнение Нернста
$\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Zn}^{2+}]$
$\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}]$
$\text{Pt}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	$\varphi = \varphi^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$
$\text{Pt}/\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$

Гальваникалық элементтің термодинамикасы

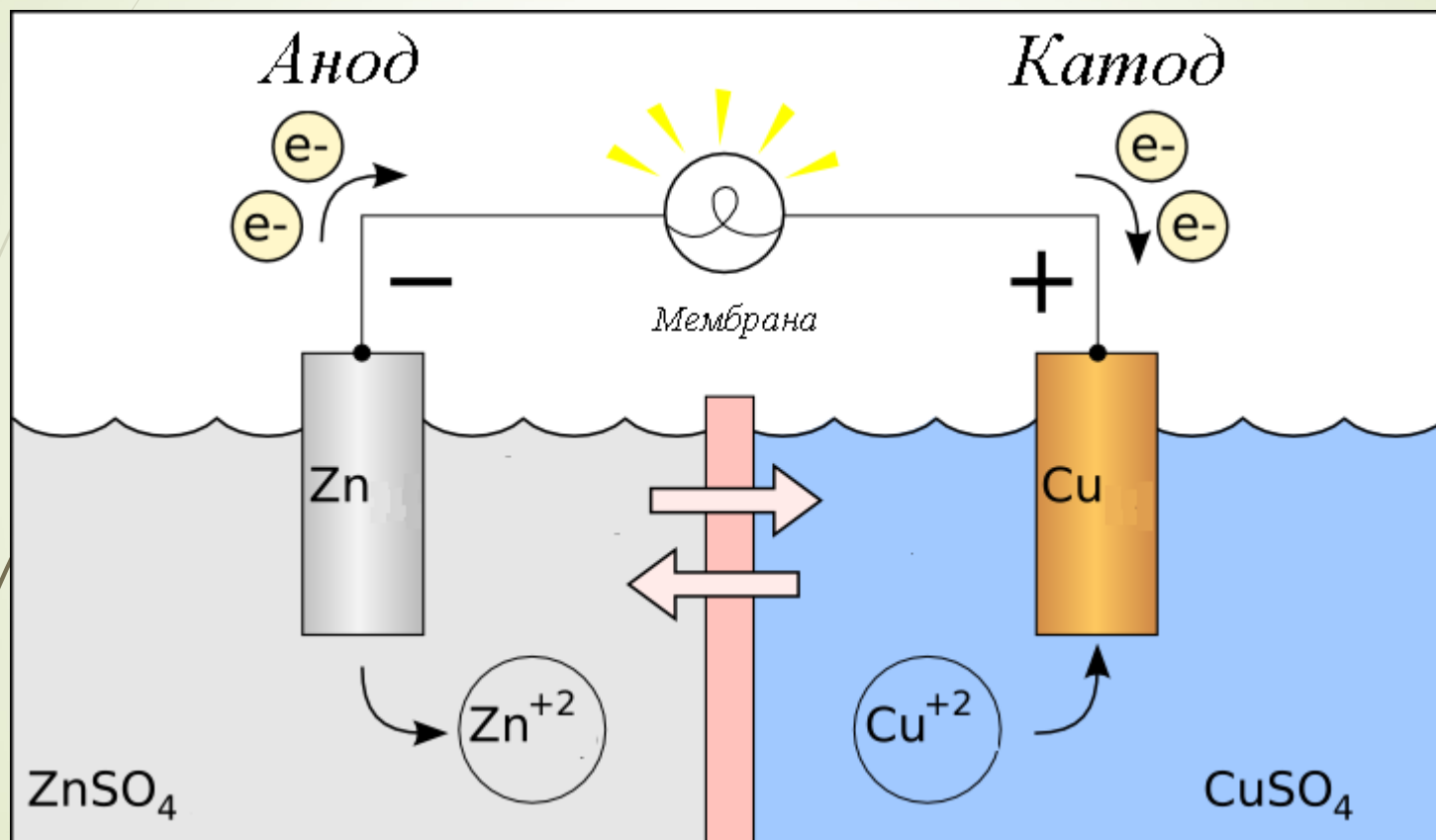
12

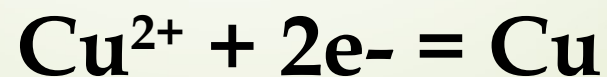
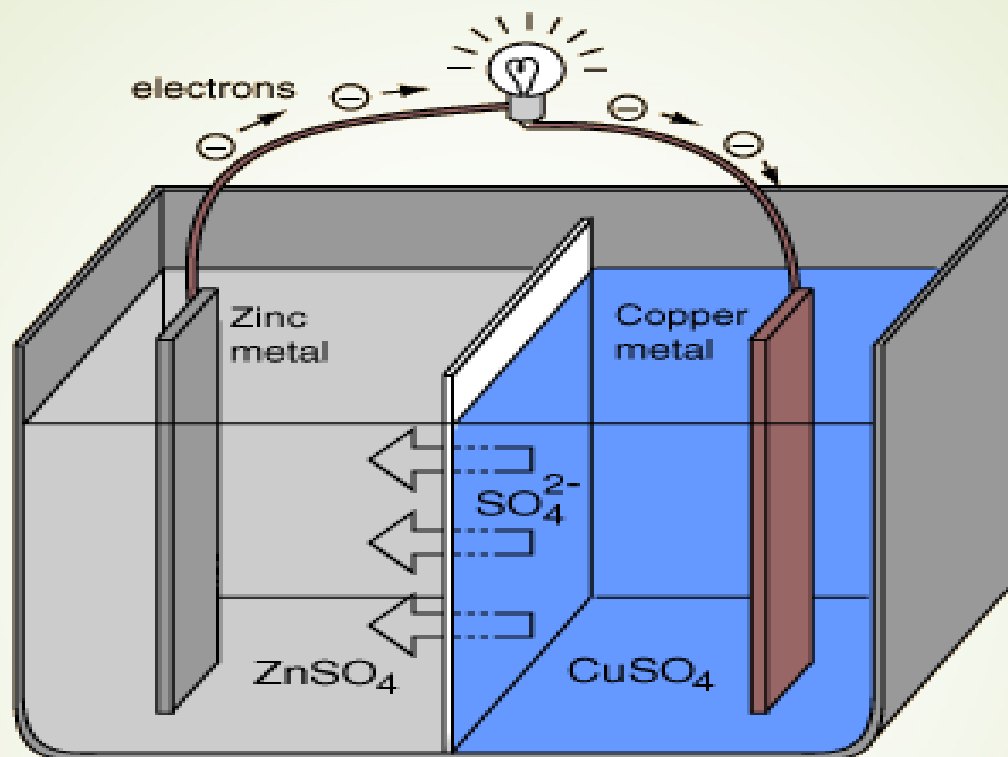
Гальваникалық элементтер деп (ГЭ) электродтарда жүретін химиялық реакцияның энергиясын электр энергиясына айналдыратын құралды айтады

Маңызды сандық сипаттамасы – электр қозғаушы күші (ЭҚК, E).

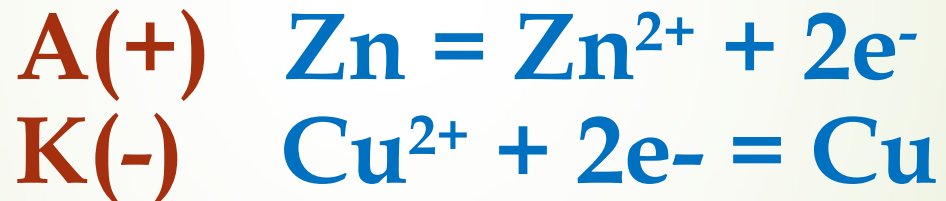
Даниэля-Якоби элементінің схемасы келесі суретте келтірілген:

Гальваникалық элемент





- Тотығу процесі жүретін электрод анод; электрод, тотықсыдану процесі жүретін процесс, — катод.



- Гальваникалық элементте қайтымды реакцияның жүруіне сәйкес келетін максималды кернеуі элементтің **электр қозғаушы күші E (ЭКҚ)** деп аталады.
- Егер реакция стандартты жағдайларда жүргізілсе, яғни реакцияға қатысатын барлық заттар өздерінің стандартты күйінде болса, онда бұл жағдайда байқалатын ЭҚК берілген элементтің **стандартты электр қозғаушы күші E°** деп аталады.

➤ ЭҚК электродтар арасындағы потенциалдардың максималды айырымына тең φ ,



$$E = \varphi_K - \varphi_A .$$

мұндағы φ_K және φ_A – катодтағы және анодта жүретін процестерге жауап беретін потенциалдар.

➤ $E = -\Delta G/nF,$

➤ мұндағы ΔG – ток түзетін реакция жүрген кездегі жүйенің Гиббс энергиясының өзгерісі; n – жартылай реакциялардағы электрон саны; F – Фарадея саны (96500 Кл).

Егер реакция заттардың стандартты жағдайында жүрсе :

$$E^0 = -\Delta G^0/nF$$

19 Сонымен қатар, ΔG° тепе-теңдік константасымен K байланысты :

$$\Rightarrow \Delta G^\circ = -2,3RT \lg K.$$

соңғы өрнектерден:

$$\Rightarrow nFE^\circ = 2,3RT \lg K.$$

Осы қатынас бойынша тәжірибе жүзінде анықталған э.қ.к. мәні арқылы сәйкес тотығу-тотықсыздану реакциясының тепе-теңдік константасын есептеуге болады.

25°C (298 K) температурада және тұрақты мәндерді R [8,31 Дж/(моль·K)] және F (96500 К л/моль) орнына қойып, төмендегі теңдеуді алуға болады:

$$\lg K = nE^\circ / 0,059$$

Стандартты электродтық потенциалдар мәндері кестесі.

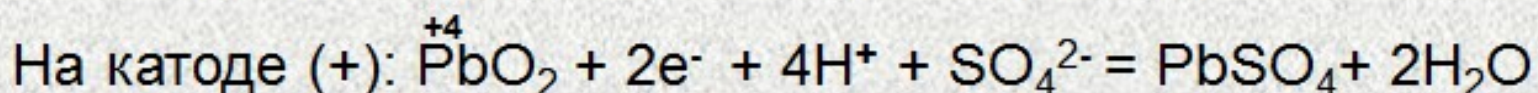
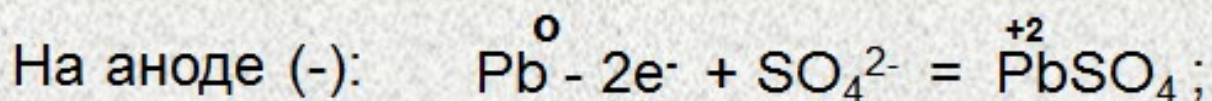
Электродтық процестің теңдеуі	Стандарттық потенциал φ^0 , 25°C, В	Электродтық процестің теңдеуі	Стандарттық потенциал φ^0 , 25°C, В
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,045	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,277
$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	-2,925	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,250
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,925	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	-2,923	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,866	$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,036
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,714	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,363	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- = \text{Bi}$	0,215
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,662	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,337
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	-1,628	$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0,521
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1,180	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0,788
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- = \text{Cr}$	-0,913	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,799
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,763	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	0,854
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,744	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	1,2
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,440	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1,498
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,403	$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	1,691

Стандартты потенциалдың мәні

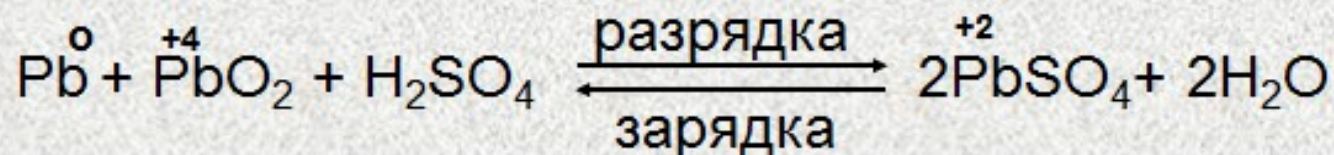
- Электрохимиялық жүйенің стандартты потенциалы (ОБ жұбы) жұптың тотыққан және тотықсызданған формаларының күшін көрсетеді.
- Екі түрлі жұптың оң потенциалы бар жұп күшті тотықтырғыш пен әлсіз тотықсыздандырғыштан тұрады
- Сондықтан ТТ қатысатын жұптардың стандартты потенциалдарын білу реакцияның қай бағытта жүретінін білуге мүмкіндік береді

СВИНЦОВЫЙ АККУМУЛЯТОР

При работе свинцового аккумулятора (т.е. при его разрядке) протекают следующие реакции:



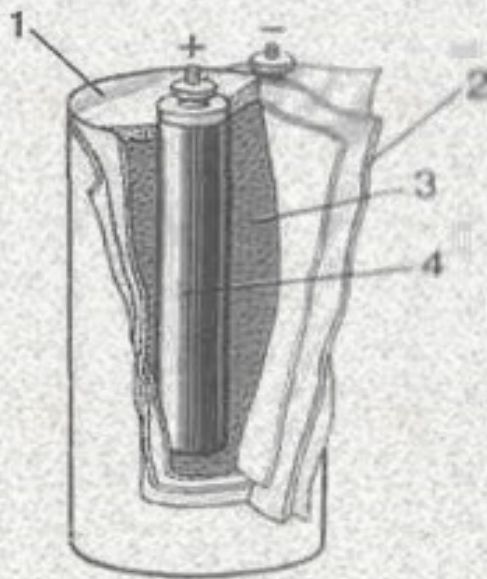
Суммарное уравнение реакции:



ЭДС свинцового аккумулятора:

$$\varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{А}}^0 = 1,68 - (-0,36) = 2,04 \text{ В}$$

28 ПОРТАТИВНЫЙ АККУМУЛЯТОР (БАТАРЕЙКА)

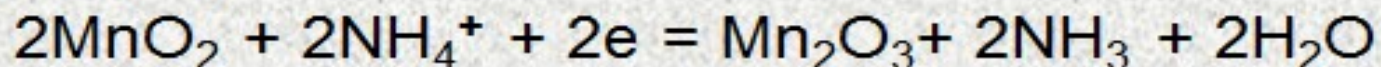


Устройство батарейки:

1 - оболочка; 2 - цинковый корпус; 3 - паста электролита; 4 - графитовый стержень

На аноде (-): $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$;

На катоде (+):



Напряжение батарейки составляет от 1,25 до 1,5 В

Электродтардың жіктелуі

I-ші текті электродтар

Оларға өзінің иондары бар ерітіндіге батырылған және сол иондарға қатнасы бойынша қайтымды металдық электродтардан тұратын электрохимиялық жүйе жатады (мысалы $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$, $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$).

II-ші текті электродтар

Металл электрод еруі қиын тұзымен (тотығымен) қапталған және осы еруі қиын тұзбен ортақ анионы бар жақсы еритін тұздың ерітіндісіне батырылған электрод (мысалы, каломельді, хлоркүміс электродтары).

Каломельді электрод – белгілі бір концентрациядағы KCl ерітіндісі мен қаныққан Hg_2Cl_2 (каломель) ерітіндісіне батырылған сынап электроды $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$

Хлор күміс электроды: **Ag | AgCl, KCl.**

25

Потенциалдары Нернст теңдеуі бойынша аниондардың активтілігіне байланысты :

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^-}$$

III-ші текті электродтар

Мысалы, *газды электродтар*: **сутекті**, **оттекті** және т.б. Олар қайыымды болуы мүмкін. Сутекті электрод үшін электродтық потенциал **$P_{H_2}=1\text{атм}$** кезінде:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}, \quad \varphi_0=0, \quad \text{онда,} \quad \varphi = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

Оттекті электрод үшін электродтық потенциал

Pt(O₂) | OH⁻ (**$P_{O_2}=1\text{ атм}$**):

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{4F} \ln a_{OH^-}^4$$

Тотығу – тотықсыздану электродтары

26

Тотығу-тотықсыздану электродтарына тотыққан және тотықсызданған формадағы иондары бар (заттың) электролит ерітіндісіне батырылған инерттік металдан тұратын электрохимиялық жүйе жатады.

Мысалы, екі немесе үш валентті темірі бар ерітіндіге батырылған платина электроды

Нәтижесінде платинадан алынған электрондардың әсерінен Fe^{3+} катионы Fe^{2+} катионына дейін тотықсызданады:



Электродтық потенциалдың теңдеуі келесідей жазылады:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$